

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**USO DE MODIFICADORES PERMANENTES EM FILAMENTO DE  
TUNGSTÊNIO PARA APRISIONAMENTO DE HIDRETOS DE ARSÊNIO,  
SELÊNIO, ANTIMÔNIO E VAPOR DE MERCÚRIO E DETERMINAÇÃO  
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

**SAMUEL SIMIÃO DE SOUZA\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
**DOUTOR EM CIÊNCIAS**, área de  
concentração: **QUÍMICA ANALÍTICA**.

**Orientador: Prof. Dr. FRANCISCO JOSÉ KRUG**

\*Bolsista FAPESP

São Carlos – SP

**2005**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D467um

De Souza, Samuel Simião.

Uso de modificadores permanentes em filamento de tungstênio para aprisionamento de hidretos de arsênio, selênio, antimônio e vapor de mercúrio e determinação por espectrometria de absorção atômica / Samuel Simião De Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

95 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Espectroscopia de absorção atômica. 2. Filamento de tungstênio. 3. Atomizadores metálicos. 4. Modificadores químicos. I. Título.

CDD: 543.0858 (20<sup>a</sup>)

**Ao Rafael e à Silvia.  
Aos meus pais Nilo e Dalcy  
pelo apoio, e carinho.**

**Dedico**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Francisco José Krug pela orientação segura na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jiří Dědina pela ótima recepção em seu laboratório.

Aos Drs. Tomáš Matoušek, Anna Selecká, Vlasta Kuronová, Miloslav Vobecký e Jan Klatzer por toda ajuda durante o estágio no laboratório do Dr. Dědina.

Ao Prof. Dr. Boaventura Freire Reis pela ajuda na confecção das peças de acrílico.

Aos demais pesquisadores do CENA-USP pela convivência em harmonia.

Aos irmãos, Maria, Zé Antônio, Tony, Verônica, Vânia e Célia (in memoriam) pelos incentivos e pelo tratamento sempre carinhoso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida (Processo: 02/01693-5)

Ao programa de pós-graduação do DQ-UFSCar pela oportunidade.

Ao PRONEX através do CNPq (Processo: 46033/2001-0) por financiar a vinda do Prof. Dr. Jiří Dědina da República Tcheca

Ao CNPq pelo financiamento de parte do projeto (Processo: 478871/2003-1)

À todos os técnicos da Seção de Química Analítica do CENA-USP Tatinha, Sheila, Milão e Fátima pela ajuda na parte experimental.

Ao amigo Otávio Matsumoto pela convivência e amizade.

Às bibliotecárias do CENA e da UFSCar pela presteza e amizade.

Ao Dário, por toda a ajuda na parte de eletrônica.

Aos demais colegas de grupo Fernando, Flávio, Paulino, Paulo, Poliana e Quienly pela boa convivência.

Às funcionárias da Secretaria de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pelos serviços prestados.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Propriedades físicas de hidretos covalentes de importância analítica prática.....	09
TABELA 2	Concentração de mercúrio no ar saturado com vapor de mercúrio a diferentes temperaturas sob pressão atmosférica.....	35
TABELA 3	Programa de aquecimento utilizado para o revestimento do filamento de tungstênio.....	37
TABELA 4	Programa do forno de microondas para digestão de materiais biológicos.....	38
TABELA 5	Programas de aquecimento do filamento de tungstênio para obtenção de curvas de temperatura de pirólise.....	39
TABELA 6	Parâmetros operacionais e seqüência analítica para geração, aprisionamento e atomização de espécies voláteis sobre filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos.....	41
TABELA 7	Fórmulas usadas nas avaliações das eficiências de geração e retenção de hidretos de selênio e antimônio sobre filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos em estudos com radioisótopos.....	43
TABELA 8	Eficiência de geração e retenção de hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com 200 µg Rh.....	55
TABELA 9	Eficiência de retenção do hidreto de selênio sobre atomizador de filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir ou Ru.....	56
TABELA 10	Ação de concomitantes na formação e/ou retenção do hidreto de selênio.....	58
TABELA 11	Parâmetros para geração de SeH <sub>2</sub> a partir de Se(IV) em 1,2 mol L <sup>-1</sup> HCl em sistema de fluxo e aprisionamento em filamento de W modificado por Rh, Ir ou Ru, e algumas figuras de mérito.....	59
TABELA 12	Determinação de selênio em materiais de referência certificados.....	59

TABELA 13	Eficiência de retenção de estibina sobre atomizador de filamento de tungstênio revestido com Rh.....	68
TABELA 14	Parâmetros para geração de arsina a partir de As(III) em sistema de fluxo e aprisionamento em filamento de W modificado por Rh, Ir ou Ru, e algumas figuras de mérito.....	80
TABELA 15	Determinação de arsênio em material de referência de água.....	80
TABELA 16	Testes de recuperação e determinação de arsênio em amostras de água do rio Piracicaba adicionadas de 2,5 e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e As(V).....	81

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Métodos da Geração de Hidretos.....	7
FIGURA 2	Separadores gás/líquido de acrílico(1) e de quartzo(2).....	29
FIGURA 3	Sistema de fluxo contínuo para geração de hidretos e vapor a frio de mercúrio acoplado ao atomizador de filamento de tungstênio.....	30
FIGURA 4	Sistema acoplado ao filamento de tungstênio para geração de hidretos de isótopos radioativos.....	30
FIGURA 5	Forno com filamento de tungstênio.....	31
FIGURA 6	Dispositivo para posicionamento automático do capilar de quartzo sobre atomizador de filamento de tungstênio.....	32
FIGURA 7	Circuito elétrico da interface de controle do motor de posicionamento do capilar de quartzo.....	33
FIGURA 8	Frasco de três vias contendo mercúrio metálico para a obtenção do ar saturado com vapor de mercúrio.....	35
FIGURA 9	Esquema da célula eletrolítica para revestimento do filamento de tungstênio com Au.....	37
FIGURA 10	Janela do programa de controle da fonte e das válvulas solenóides.....	40
FIGURA 11	Sinais de absorbância com filamento de tungstênio revestido com 200 µg Rh: A) Injeção direta 3,0 ng Se; B) Aprisionamento de 3,0 ng Se. Hidreto gerado no sistema de fluxo da Figura 3: 2,0 µg L <sup>-1</sup> Se(IV) em 1,2 mol L <sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min <sup>-1</sup> ; 0,6% (m/v) NaBH <sub>4</sub> em 0,10% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min <sup>-1</sup> ; Vazão do gás de arraste: 77 mL min <sup>-1</sup> ; Temperatura de aprisionamento: 400 °C. Tempo de aprisionamento; 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C.....	44
FIGURA 12	Curvas de temperatura de pirólise para 3,0 ng Se(IV). 10 µL de solução referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio previamente revestido ou não com 200 µg de Rh ou Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200 °C.....	46

- FIGURA 13 Curvas de temperatura de pirólise para 3,0 ng de Sb(III). 10  $\mu\text{L}$  de solução referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio sem modificador ou revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ .....46
- FIGURA 14 Efeito da temperatura do filamento de tungstênio no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado no sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% (m/v) NaOH fluindo a 1,9 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77 mL  $\text{min}^{-1}$ .....47
- FIGURA 15 Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ . Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% (m/v) NaOH fluindo a 1,9 mL  $\text{min}^{-1}$ .....48
- FIGURA 16 Efeito do tempo de aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% m/v NaOH fluindo a 1,9 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77 mL  $\text{min}^{-1}$ .....49
- FIGURA 17 Efeito da concentração da solução redutora. Tempo de aprisionamento em filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh: 60 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 1,9 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77 mL  $\text{min}^{-1}$ .....50



- FIGURA 18 Efeito da concentração de ácido clorídrico. Tempo de aprisionamento em filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ . Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .....51
- FIGURA 19 Efeito das massas de Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$  para Rh e Ir, 500  $^{\circ}\text{C}$  para Ru. Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2  $\text{mol L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .....52
- FIGURA 20 Efeito da temperatura da superfície do filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru no aprisionamento de hidreto de selênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2  $\text{mol L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .....54
- FIGURA 21 Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento do hidreto de selênio em filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$  para Rh e Ir, 500  $^{\circ}\text{C}$  para Ru; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2  $\text{mol L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{ml min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ .....54

- FIGURA 22 Efeito da temperatura no aprisionamento de estibina sobre superfície de um mesmo filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh, avaliado em dias diferentes. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste: 40 mL  $\text{min}^{-1}$  .....61
- FIGURA 23 Efeito da concentração de borohidreto de sódio no aprisionamento de estibina sobre superfície de filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3. 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste: 40 mL  $\text{min}^{-1}$  .....62
- FIGURA 24 Efeito da concentração de ácido clorídrico no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 40 mL  $\text{min}^{-1}$  .....62
- FIGURA 25 Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2300  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto geado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,7% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,2% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 40 mL  $\text{min}^{-1}$  .....64

- FIGURA 26 Efeito das massas de Rh e Ir no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperaturas de aprisionamento: 400 °C para Rh e 520 °C para Ir; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 44 mL  $\text{min}^{-1}$  .....65
- FIGURA 27 Efeito da temperatura do filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir no aprisionamento de estibina. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:44 mL  $\text{min}^{-1}$  .....66
- FIGURA 28 Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de estibina em filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400 °C para Rh e 520 °C para Ir; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$  .....67
- FIGURA 29 Curvas de temperatura de pirólise para 2,0 ng As(III). 10  $\mu\text{L}$  de solução de referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio sem revestimento ou previamente revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200 °C.....70
- FIGURA 30 Efeito das massas de Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520 °C para Rh e Ir, 640 °C para Ru. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77 mL  $\text{min}^{-1}$  .....71

- FIGURA 31 Influência da temperatura da superfície do filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$  .....73
- FIGURA 32 Influência da vazão do gás de arraste no aprisionamento de arsina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520 °C para Rh e Ir, 640 °C para Ru; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$  .....74
- FIGURA 33 Influência da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e de As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 20 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) ou 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(V) em HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 2,0% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 21  $\text{mL min}^{-1}$  .....76
- FIGURA 34 . Influência da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 3 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) ou 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(V) em HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 2,0% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 21  $\text{mL min}^{-1}$  .....76

- FIGURA 35 Influência da concentração da solução redutora na geração de hidretos de As(III) e As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Bobina de reação: 20 cm; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As(III), ou 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As(V) em 3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 21 mL  $\text{min}^{-1}$ .....77
- FIGURA 36 Efeito da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e As(V) com uso da L-sisteína. Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 3 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As(III) ou 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  As(V) em HCl e 0,6% m/v L-cistína fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 2,0% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 21 mL  $\text{min}^{-1}$ .....79
- FIGURA 37 Efeito da temperatura do filamento de tungstênio no aprisionamento de vapor de mercúrio sobre filamento com 200  $\mu\text{g Rh}$ . Tempo de aprisionamento: 60 s; Temperatura de atomização: 2200 °C. Sistema de fluxo da Figura 3: 2,5  $\mu\text{g l}^{-1}$  Hg(II) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 44 mL  $\text{min}^{-1}$ .....82
- FIGURA 38 Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de vapor de mercúrio sobre filamento com 200  $\mu\text{g Rh}$ . Tempo de aprisionamento: 60 s; Temperatura de atomização: 2200 °C. Sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  Hg(II) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ .....83

- FIGURA 39 Efeito da temperatura do filamento de tungstênio em função da constante de tempo instrumental nos sinais de absorbância de mercúrio. Filamento revestido com 200 ug Rh. Tempo de aprisionamento: 60 s; Sistema de fluxo da Figura 3.  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  Hg(II) em  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  HCl fluindo a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluindo a  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:  $21 \text{ mL min}^{-1}$ .....84
- FIGURA 40 Curva analítica de calibração. Injeção de ar saturado com vapor de mercúrio. Massas calculadas conforme os dados da Tabela 2. Temperatura de aprisionamento:  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Vazão do gás de arraste:  $21,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; Temperatura de atomização:  $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ .....85

## RESUMO

USO DE MODIFICADORES PERMANENTES EM FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO PARA APRISIONAMENTO DE HIDRETOS DE ARSÊNIO, SELÊNIO, ANTIMÔNIO E VAPOR DE MERCÚRIO E DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA. No presente trabalho, realizou-se um estudo sistemático do uso de modificadores químicos permanentes sobre atomizador de filamento de tungstênio para o aprisionamento de hidreto de selênio ( $H_2Se$ ), arsina ( $AsH_3$ ), estibina ( $SbH_3$ ) e vapor elementar de mercúrio. O aprisionamento deu-se sobre o filamento de tungstênio revestido com ródio ou irídio ou rutênio. Um sistema de fluxo contínuo para geração das espécies voláteis foi acoplado ao atomizador por um tubo capilar de quartzo (50 mm de comprimento e 2,0 mm de diâmetro interno) conectado por tubos de PTFE e posicionado a 0,5 mm da superfície modificada do filamento. Nesta tese também foi desenvolvido um dispositivo automático para coletar diretamente sobre o filamento de tungstênio os hidretos formados. Esse dispositivo é controlado por um programa escrito em Visual Basic que também é utilizado no gerenciamento do sistema de fluxo contínuo para geração de hidretos. Esse dispositivo pode ser utilizado em qualquer equipamento, simplificando-se a implantação do método de geração de hidretos com aprisionamento no próprio atomizador. O mesmo sistema foi utilizado para determinar Se e As em diferentes matrizes. Condições para determinação de Sb e Hg foram estudadas. O revestimento constituído por Rh mostrou-se mais eficaz na retenção das espécies estudadas resultando em melhores sensibilidades. Utilizando-se filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu g$  Rh pré-aquecido a 400 °C, amostra fluindo a 3,0 mL  $min^{-1}$  e tempo de coleta de 30 s, obtiveram-se fatores de enriquecimento de aproximadamente 150 vezes para As e Se com limites de detecção de 35 ng  $L^{-1}$  Se e 110 ng  $L^{-1}$  As. Os fatores de enriquecimento com Ir e Ru como modificadores permanentes para Se e As, foram de aproximadamente 100 e 115 vezes, respectivamente. Utilizando-se o sistema proposto foi possível fazer a especiação de arsênio inorgânico em águas. A avaliação das eficiências de retenção das espécies sobre filamento de tungstênio foi feita por medidas de absorção atômica e com radioisótopos. O resultados obtidos nos dois modos de avaliação mostraram valores discordantes, indicando possíveis diferenças nos mecanismos de atomização dos analitos quando injetados em solução aquosa e quando retidos na

superfície modificada do filamento na forma de hidretos. Os estudos com radioisótopos mostraram que as eficiências de retenção do  $\text{H}_2\text{Se}$  sobre filamento revestido foram de  $69 \pm 2\%$  com Rh,  $54 \pm 3\%$  com Ir e  $55 \pm 3\%$  com Ru. Para  $\text{SbH}_3$  a eficiência foi de  $82 \pm 1\%$  utilizando-se Rh como modificador permanente. O comportamento da geração e retenção de bismutina sobre o filamento foi bastante crítico, e estudos complementares são recomendados para uma melhor avaliação devido aos problemas de reprodutibilidade causados por possíveis perdas durante o transporte. A retenção de vapor de mercúrio sobre filamento revestido com Rh foi marcada por fácil saturação da superfície do filamento, resultando numa estreita faixa linear da curva analítica de calibração e por problemas de repetibilidade do sinal.



## ABSTRACT

USE OF PERMANENT MODIFIERS ON TUNGSTEN COIL FOR *IN SITU* TRAPPING OF HYDRIDES OF ARSENIC, SELENIUM, ANTIMONY AND MERCURY VAPOR AND DETERMINATION BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. In this work, a systematic evaluation of permanent chemical modifiers on tungsten coil atomizer for *in situ* trapping of selenium hydride ( $\text{H}_2\text{Se}$ ), arsine ( $\text{AsH}_3$ ), stibine ( $\text{SbH}_3$ ) and mercury vapor was done. The trapping occurred on tungsten coil surface coated with rhodium, iridium or ruthenium. A continuous flow system for generating the volatile species was coupled to the atomizer by a capillary quartz tube (50 mm long and 2.0 mm inner diameter) positioned at 0.5 mm from the modified tungsten surface. In this thesis, a new device for automatic *in situ* trapping of hydrides in tungsten coil was developed. This device is controlled by a program written in Visual Basic that is also used for management of the continuous flow system for hydride generation. This coupling can be easily implemented in any spectrometer simplifying the *in situ* trapping of hydrides in this electrothermal atomizer. The same system was used for the determination of Se and As in water and biological materials, and for investigating the possibilities for the determination of Sb and Hg. The coating with Rh showed higher efficiency to trap the species than Ir and Ru, resulting in better sensitivities. Using tungsten coil coated with 200  $\mu\text{g}$  Rh pre-heated at 400  $^\circ\text{C}$ , sample flowing at 3.0  $\text{mL min}^{-1}$  and trapping time of 30 s, enrichment factors of approximately 150 times for As and Se were obtained with limits of detection of 35  $\text{ng L}^{-1}$  Se and 110  $\text{ng L}^{-1}$  As. With Ir and Ru the enrichment factors for As and Se were 100 and 115 times, respectively. Using the proposed system it was also possible the speciation of inorganic arsenic in water samples. The evaluation of trapping efficiency on tungsten coil was made by conventional atomic absorption measurements and with the aid of radiotracers. The results obtained in the two modes of evaluation showed conflicting values, indicating a possible difference between the atomization mechanism of analytes when injected in the atomizer as liquid solution and when trapped as hydride on the tungsten coil surface with a permanent chemical modifier. The results obtained with radiotracers showed  $69 \pm 2\%$  trapping efficiency of  $\text{H}_2\text{Se}$  on tungsten coated with Rh. The trapping efficiencies with Ir and Ru were approximately 55%. For  $\text{SbH}_3$  the trapping efficiency was  $82 \pm 1\%$  on tungsten coil coated with Rh. The behavior of generation and

collection of  $\text{SbH}_3$  on tungsten coil still needs better evaluation due to the problems of reproducibility influenced by possible losses during hydride transport. Trapping of mercury vapor on tungsten coil coated with Rh showed a pronounced saturation of the tungsten surface resulting in limited linearity of calibration curve and comparatively poor repeatability (RSD > 9%).

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 - OBJETIVOS</b> .....	2
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 - Geração de Vapor em Espectrometria de Absorção Atômica (VGAAS).....	3
2.1.1 - Geração de Hidretos (HG): Aspectos Gerais .....	3
2.1.1.1 - Mecanismos.....	5
2.1.1.2 – Métodos de Geração.....	7
2.1.1.3 - Elementos Formadores de Hidretos.....	8
2.1.1.4 - Eficiência da Geração de Hidretos.....	9
2.1.1.5 - Atomizadores em HGAAS.....	11
2.2 - Aprisionamento <i>in situ</i> de elementos formadores de hidretos e vapor de mercúrio em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite.....	12
2.3 - Atomizadores de Tungstênio.....	19
2.3.1 - Atomizadores de tungstênio na HGAAS.....	20
2.4 - Modificadores Químicos em ETAAS.....	23
2.4.1 - Modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio.....	23
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	28
3.1 - Equipamentos.....	28
3.2 - Reagentes, Soluções de Referência e Amostras.....	33
3.3 - Procedimento Experimental.....	37
3.3.1 - Revestimento do filamento de tungstênio com modificadores químicos....	37
3.3.2 - Preparo das amostras.....	38
3.3.3 - Obtenção de curvas de temperatura de pirólise.....	39
3.3.4 - Acoplamento sistema de fluxo contínuo para geração de hidretos e vapor a frio de mercúrio - filamento de tungstênio.....	40
3.3.5 - Ciclo analítico de aprisionamento - concentração e atomização.....	41
3.3.5.1 - Avaliação da eficiência de retenção com isótopos radioativos.....	42
3.3.5.2 - Avaliação da eficiência de retenção com medidas de absorção atômica....	43
3.3.5.3 - Características analíticas.....	44
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45

4.1 - Emprego de Rh, Ru e Ir como modificadores químicos permanentes em filamento de tungstênio para aprisionamento de hidreto de selênio e antimônio em sistemas de fluxo contínuo.....	45
4.1.1 - Estudo das variáveis para a geração de hidreto de selênio.....	47
4.1.2 - Comparação entre os modificadores Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de selênio sobre superfície de filamento de tungstênio.....	51
4.1.3 - Avaliação da eficiência de retenção do hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir ou Ru.....	55
4.1.4 - Efeito dos concomitantes na geração de hidreto de selênio.....	57
4.1.5 - Características analíticas do sistema de geração de hidretos acoplado ao filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir ou Ru para determinação de selênio.....	58
4.1.6 - Exatidão do método para determinação de selênio.....	59
4.2 - Aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir.....	60
4.2.1 - Comparação entre os modificadores Rh e Ir sobre filamento de tungstênio para aprisionamento de estibina.....	64
4.2.1.1 – Avaliação da eficiência de retenção da estibina sobre filamento revestido com Rh.....	67
4.3 - Uso de Rh, Ir e Ru sobre filamento de tungstênio para aprisionamento de Arsina e especiação de arsênio utilizando-se filamento revestido com Rh ..	68
4.3.1 - Comparação entre os modificadores Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio sobre a superfície do filamento de tungstênio.....	71
4.3.2 - Especiação de arsênio inorgânico por geração de hidretos e aprisionamento em filamento de tungstênio revestido com ródio.....	74
4.3.3 - Características analíticas do sistema de geração de hidretos acoplado ao filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir ou Ru para determinação de arsênio.....	79
4.3.4 - Exatidão do método para determinação de arsênio em águas.....	80
4.4 – Uso de Rh e Au para aprisionamento de vapor de mercúrio.....	81
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>86</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>

## **1 - Introdução**

Nos últimos anos a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio tem sido recomendada como uma alternativa de baixo custo para determinação de baixas concentrações de elementos em diferentes amostras. As principais vantagens que o filamento de tungstênio apresenta estão relacionadas com a facilidade de implementação desse atomizador. Ele requer uma fonte de tensão relativamente simples, quando comparada a todo o sistema usado para aquecer rapidamente a grande massa relativa do tubo de grafite. O filamento de tungstênio não precisa de um sistema de refrigeração, como na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), pois o resfriamento pelo próprio gás de purga já é suficiente.

Entretanto, por ser um atomizador aberto<sup>1</sup>, ou seja, a nuvem atômica gerada na etapa de atomização não é confinada numa região delimitada pela sua superfície, a atomização dos analitos ocorre necessariamente numa região com gradiente de temperatura<sup>2</sup>. Nesse ambiente não isotérmico, a atomização dos analitos de interesse pode ser prejudicada pela presença de concomitantes que ocorrem em concentrações relativamente altas. Para a maioria dos elementos estudados nesse atomizador foram observadas interferências que podem ser causadas por metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, particularmente em amostras de interesse agrônômico, clínico e ambiental. Assim, diferentes estratégias têm sido adotadas para minimizar as interferências causadas pelos concomitantes. Normalmente são empregados métodos das adições de analito, de compatibilização de matriz, de separação ou o uso de modificadores químicos.

A utilização de métodos de separação e/ou de modificadores químicos faz parte de um conjunto de estratégias que vem sendo avaliadas pelo grupo de Piracicaba nos últimos anos, como o uso de mini-colunas (extração em fase sólida) e eletrodeposição em linha, para separação e concentração.

Constata-se ainda que existem poucos estudos com modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio<sup>3</sup>, que poderiam simplificar sua utilização e reduzir os efeitos causados por concomitantes indesejáveis na etapa de atomização. Outra constatação feita é que o método de geração química de vapor, normalmente

utilizado como método de separação/introdução da amostra em espectrometria de absorção atômica, foi pouco avaliado com a atomização eletrotérmica em superfícies metálicas. Esse método conta com enorme popularidade na comunidade científica<sup>4-9</sup>. Essa popularidade deve-se a alguns efeitos desejáveis que a geração de vapor proporciona, pois, além de ser relativamente simples e de baixo custo, ela apresenta alta sensibilidade e melhores limites de detecção devido ao elevado rendimento químico e alta eficiência de transporte para o atomizador/ionizador. Além disso, a geração química de vapor concorre para a separação do analito da matriz, evitando possíveis interferências na etapa de atomização, possibilitando, também, a concentração e especiação do analito, assim como a automação com sistemas de injeção em fluxo e de fluxo contínuo<sup>8</sup>.

No acoplamento da geração química de vapor com a espectrometria de absorção atômica, os métodos mais utilizados são a geração de hidretos (HGAAS) e a geração de vapor a frio (CVAAS)<sup>4-6, 9</sup>. Diferentes atomizadores são utilizados em HGAAS, sendo comumente empregado um tubo de quartzo aquecido externamente por uma chama ou manta elétrica, menos comumente um forno de grafite aquecido por efeito Joule, e raramente um atomizador metálico.

Assim, a avaliação do filamento de tungstênio com ou sem modificadores químicos acoplados ao método de geração química de vapor poderá contribuir para um aumento no número de aplicações desse atomizador na determinação de elementos de reconhecida importância como Se, As, Sb e Hg em diferentes matrizes.

### **1.1 - Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de um atomizador de baixo custo constituído por filamento de tungstênio de 150 W, revestido térmica e/ou eletroliticamente com diferentes modificadores químicos permanentes (Rh, Ru, Ir e/ou Au), acoplado ao método de geração química de vapor (geração de hidretos, vapor de mercúrio) para determinação de arsênio, selênio, antimônio e mercúrio em amostras de interesse agrônomo, clínico e ambiental.

## 2 - Revisão Bibliográfica

### 2.1 - Geração de Vapor em Espectrometria de Absorção Atômica (VGAAS)

Na espectrometria de absorção atômica com geração de vapor, o analito é convertido em uma forma volátil, por uma reação química ou eletroquímica, que é transportada ao atomizador por um gás de arraste. Como método de introdução de amostra, ela oferece vantagens significativas sobre o processo de nebulização convencional como, por exemplo, uma alta eficiência de transporte para o atomizador.

A geração de hidretos, que é uma das formas da geração de vapor, é certamente o método mais empregado na espectrometria de absorção atômica para a determinação de elementos que formam hidretos estáveis voláteis<sup>5</sup>. A geração de vapor a frio, onde o analito é convertido em vapor atômico à temperatura ambiente, é utilizada para determinação de Hg, e mais recentemente, para determinação de Cd<sup>9</sup>. Existem ainda, outras maneiras de se vaporizar seletivamente o analito, como, por exemplo, gerando derivados etilados de Pb e Se, e hidretos metilados de As<sup>11</sup>.

#### 2.1.1 - Geração de Hidretos (HG): Aspectos Gerais

A geração de hidretos baseia-se na conversão do analito, presente na solução da amostra, em sua forma de hidreto volátil por reação química ou eletroquímica. A geração de hidretos tem sido usada há mais de 100 anos para a determinação de arsênio nos métodos conhecidos como reação de Marsh ou teste de Gutzeit<sup>5</sup>. Em espectrometria de absorção atômica, a geração de hidretos foi usada pela primeira vez em 1969 por Holak<sup>12</sup>, como método de introdução de amostra, para a determinação de As. Neste trabalho, a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) gerada era coletada num tubo em forma de U imerso em nitrogênio líquido. O tubo em U era levado à temperatura ambiente e o hidreto evaporado era transportado para a chama do espectrômetro através da câmara de nebulização. Desde então, a HGAAS tornou-se um dos métodos mais populares para a determinação de elementos que formam hidretos covalentes voláteis.

A complexidade envolvida na química do processo de geração de hidretos é uma das principais limitações da HGAAS, pois:

- a) Geralmente, um pré-tratamento da amostra se faz necessário, uma vez que o estado de oxidação e a forma do elemento afetam a eficiência da geração do hidreto.
- b) As interferências químicas podem se manifestar durante a geração ou atomização do hidreto.
- c) Devido aos parâmetros a serem otimizados, como a escolha do agente pré-redutor, pH, concentração do redutor, a possibilidade de geração simultânea para determinações multielementares (quando for o caso) é dificultada.
- d) A formação de aerossol líquido/gás, devido às reações que ocorrem entre a amostra e a solução redutora, pode dificultar o transporte das espécies para o atomizador por problemas de condensação nos tubos de transferência.
- e) A diluição da espécie na forma de vapor pelo gás de arraste pode ser considerada, também, uma outra desvantagem<sup>5, 7</sup>.
- f) Solubilidade do hidreto no meio aquoso, com a perda na eficiência de separação e transporte.

Dois métodos de geração de vapor químico por meio de reações químicas foram propostos para produzir hidretos voláteis. O primeiro deles é aquele que foi usado nos estágios iniciais da HGAAS, que consiste na utilização de um sistema metal/ácido (usualmente  $Zn_{(s)}/HCl$ ). Zinco metálico, na forma de grânulos, tabletes ou suspensão era adicionado à solução da amostra acidificada. O  $Zn_{(s)}$  reage com o íon hidroxônio e esta reação é seguida pela formação do hidreto volátil (vide reações 1 e 3 seção 2.1.1.1). Outras reações metal/ácido, que foram usadas nos estágios iniciais da geração de hidretos em AAS, incluem a mistura  $Mg_{(s)}-TiCl_3$ , que em meio de  $HCl$  e  $H_2SO_4$  forma arsina, hidreto de selênio, estibina e bismutina. Suspensões aquosas de  $Al_{(s)}$  também reagem com  $HCl$  proporcionando condições reacionais para gerar arsina, hidreto de selênio e estibina<sup>13</sup>.

O segundo tipo de reação química usada em HGAAS utiliza o sistema tetraidroborato/ácido. A reação entre tetraidroborato e o íon  $H^+$  é uma reação rápida, e se for feita em soluções com  $pH < 1$ , a decomposição é completa em poucos microsegundos<sup>4</sup>. A redução do tetraidroborato para formar hidreto elementar já era usada em processos de síntese, mas seu uso em espectrometria



atômica como solução aquosa foi sugerido somente em 1972 por Braman et al.<sup>14</sup>. Desde então, o uso deste reagente ganhou grande popularidade, por oferecer vantagens sobre os sistemas metal/ácido, como menores valores do branco, melhor repetibilidade dos sinais e aplicação a um número maior de elementos. Atualmente, o tetrahidroborato de sódio é o sal mais comumente usado para a geração de hidretos, sendo o de potássio raramente empregado. As soluções aquosas desses sais redutores não são muito estáveis e a estabilização é feita aumentando-se o pH do meio com solução 0,05 a 2% m/v de hidróxido de sódio ou de potássio<sup>5</sup>.

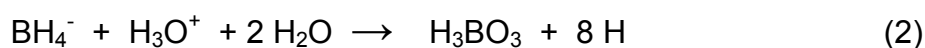
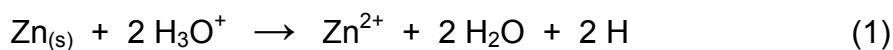
Atualmente, na maioria dos trabalhos, a reação de formação do hidreto é feita misturando-se a amostra acidificada com uma solução aquosa de tetrahidroborato de sódio. No entanto, a reação também pode ser feita empregando-se tetrahidroborato sólido (Maleki et al.<sup>15</sup>). Neste caso, os autores utilizaram, como cela de reação, tubos contendo uma mistura de 0,25 g de NaBH<sub>4</sub> + 0,25 g de ácido tartárico. Os tubos contendo a mistura foram colocados em bloco aquecedor de alumínio a 65 °C durante 1 minuto. Em seguida, 200 µL da solução da amostra foram adicionados ao tubo pré-aquecido e o plumbano gerado transportado para o atomizador.

A geração de hidretos também pode ser feita via reação eletroquímica, empregando-se uma célula eletrolítica, sendo denominada de geração eletroquímica de hidreto (EchG). As espécies voláteis são formadas na superfície do cátodo. A vantagem mais importante da EchG, em relação ao uso de tetrahidroborato, é que a concentração do analito nos reagentes é baixa, proporcionando brancos menores comparativamente aos procedimentos químicos. Assim, limites de detecção da ordem de ng L<sup>-1</sup> foram obtidos<sup>5</sup>. A geração eletroquímica de hidretos foi utilizada por Ding e Sturgeon<sup>16</sup> para a pré-concentração *in situ* de As e Se em tubo de grafite revestido com Pd-Ir.

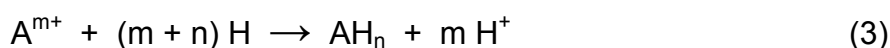
#### 2.1.1.1 - Mecanismos

Mesmo decorridos mais de 30 anos da introdução da geração de hidretos na espectrometria de absorção atômica, os mecanismos de formação ainda são matéria de debates. Foram formuladas duas hipóteses: a primeira, e mais amplamente aceita, assume que a espécie efetiva no mecanismo é o hidrogênio atômico ou “hidrogênio nascente”. A segunda, não inclui essa hipótese, e é denominada mecanismo do “hidrogênio não-nascente”<sup>17</sup>. O mecanismo do

hidrogênio nascente foi sugerido por Robbins e Caruso<sup>13</sup>, que postularam que quando Zn metálico ou tetrahidroborato reagem com o íon hidroxônio, hidrogênio nascente, que é reativo e responsável pela formação do hidreto, é formado de acordo com as reações (1) ou (2), respectivamente:



Em seguida, o hidrogênio nascente reage com o íon do analito  $\text{A}^{m+}$ , para formar o hidreto  $\text{AH}_n$ :



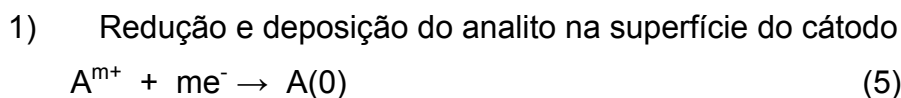
Recentemente, o mecanismo do hidrogênio nascente foi fortemente criticado por Laborda et al.<sup>18</sup> que, baseados em considerações termodinâmicas, afirmaram que nem tetrahidroborato, nem Zn, poderiam promover a redução do próton para hidrogênio atômico. Eles concluíram que, em ambas reações química e eletroquímica, nenhum hidrogênio tem que estar envolvido e a geração do hidreto pode ser considerada como um processo de hidrogenação. Eles propuseram o seguinte mecanismo generalizado para a formação do hidreto:



onde,  $m$  representa o estado de oxidação do analíto e,  $n$ , o número de coordenação do hidreto.

Recentemente, D'Ulivo et al.<sup>17</sup> estudaram o mecanismo da geração para verificar a validade da hipótese do hidrogênio nascente. No entanto, eles concluíram que os hidretos de Sn, Sb e Bi podiam ser gerados por ação direta de complexos boranos, sem a necessidade da sua decomposição. Demonstrou-se que o mecanismo do hidrogênio nascente era falho ao explicar a geração dos hidretos em diferentes condições experimentais no intervalo de pH entre 4,3 e 12,7.

No mecanismo da geração eletroquímica assume-se, pelo menos, dois eventos seqüenciais<sup>17</sup>:



2) Formação do hidreto a partir do metal ou metalóide depositado no cátodo



onde H representa um átomo de hidrogênio de uma fonte não especificada (átomo de H adsorvido, reduzido do  $H_3O^+$  ou reduzido da  $H_2O$ ).

### 2.1.1.2 – Métodos de Geração

Existem dois métodos de geração de hidretos que são descritos na literatura (Figura 1)<sup>5</sup>. O primeiro modo é o da transferência direta do hidreto e o segundo é o modo de coleta. No primeiro, o hidreto do analito gerado é separado da solução e transportado diretamente para o atomizador. Este método direto pode ser feito de três maneiras diferentes: em fluxo contínuo (CF), injeção em fluxo (FI) e em batelada. No modo de coleta, o hidreto é aprisionado em um meio apropriado até a evolução ser completada, sendo, então, transportado para o atomizador de uma só vez<sup>5</sup>. Segundo Dedina & Tsalev<sup>5</sup>, o dispositivo de coleta faz parte do gerador. A coleta pode ser feita em um meio absorvente, como solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>, e o analito

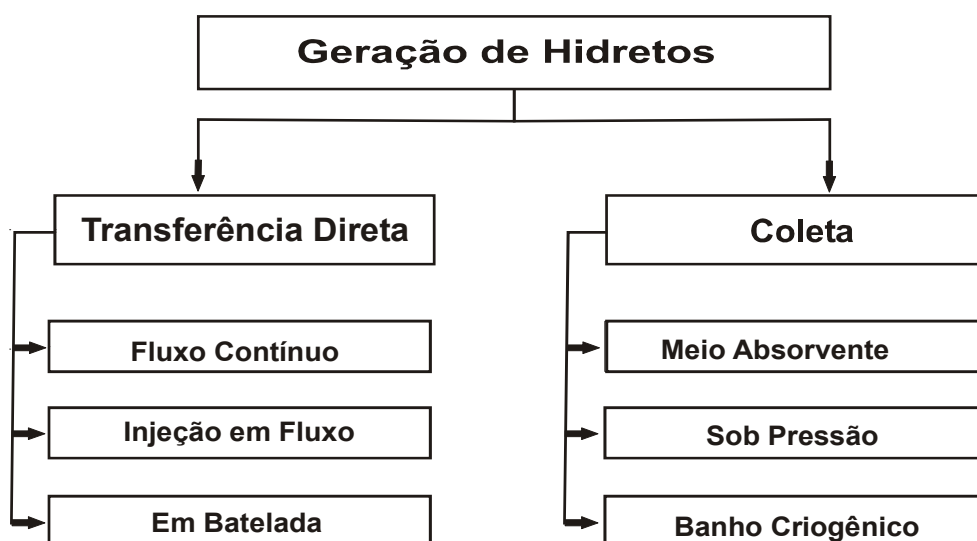


FIGURA 1. Métodos da geração de hidretos<sup>5</sup>.

absorvido é determinado posteriormente por AAS com chama ou por ETAAS. As desvantagens da coleta em meio absorvente são o risco inerente de contaminação e o prolongado tempo de análise. No modo de coleta sob pressão, utiliza-se um recipiente fechado, por exemplo, um balão de borracha, onde o hidreto é retido, sendo submetido à pressão de hidrogênio vindo da decomposição do tetrahidroborato. A menor sensibilidade, comparativamente aos outros modos de coleta, e o risco de decomposição de alguns hidretos como plumbano, hidreto de telúrio, estanano e bismutina durante o período de aprisionamento são as principais desvantagens da coleta sob pressão. O aprisionamento criogênico é feito, usualmente, em tubo na forma de U imerso em nitrogênio líquido, através do qual o hidrogênio evolvido na reação de decomposição do tetrahidroborato passa livremente sem ser coletado. Em seguida, o tubo em U é levado à temperatura ambiente, e o hidreto retido transportado para o atomizador.

#### 2.1.1.3 - Elementos Formadores de Hidretos

Arsênio, Bi, Ge, Pb, Sn, Sb, Se, In, Te e Tl são os elementos que formam hidretos voláteis. Os hidretos dos seis primeiros elementos são chamados de arsina, bismutina, germano, plumbano, estanano e estibina, respectivamente. A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas de hidretos de importância analítica usualmente determinados por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS)<sup>4</sup>. O Cd também pode ser incluído nos elementos formadores de hidretos, visto que ele é convertido em espécie volátil quando reage com tetrahidroborato de sódio<sup>19</sup>, embora a espécie formada não seja estável<sup>10, 20</sup>. Em 1996, demonstrou-se que espécies voláteis de Cu podem ser obtidas, quando solução acidificada desse elemento reage com tetrahidroborato de sódio, mas não se provou que havia formação do hidreto<sup>21</sup>. Nos últimos cinco anos Cu, Ag, Au, Co, Zn, Ir, Mn, Pd, Pt, Rh e Ti foram incluídos à lista dos elementos que formam espécies voláteis, quando reagem com tetrahidroborato de sódio<sup>22-26</sup>. Mesmo desconhecendo-se a natureza das espécies formadas acredita-se que a natureza dessas espécies seja molecular, e muito provavelmente sejam formados hidretos, mas ainda não se pode afirmar com certeza. Reportou-se que as espécies geradas dos metais nobres e de transição são relativamente instáveis na solução podendo se decompor antes, ou, durante o transporte para o atomizador<sup>25</sup>. Baseados no mesmo

princípio, Guo et al.<sup>27</sup> descreveram a geração de espécies voláteis de Ni, pela reação da solução ácida desse analito com solução de tetrahidroborato.

TABELA 1: Propriedades físicas de hidretos covalentes de importância analítica prática<sup>5</sup>

Elemento	Hidreto	$\Delta H_f^\circ$ a 25 °C (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
As	AsH <sub>3</sub>	15,9	-116,9	-62,5	696
Bi	BiH <sub>3</sub>	66,4	-	-22	-
Ge	GeH <sub>4</sub>	21,6	-165,9	-88,5	Insolúvel
Pb	PbH <sub>4</sub>	59,7	-	-13	-
Sb	SbH <sub>3</sub>	34,7	-88	-18,4	4100
Se	H <sub>2</sub> Se	20,5	-65,7	-41,3	37700-68000
Sn	SnH <sub>4</sub>	38,9	-150	-51,8	-
Te	H <sub>2</sub> Te	36,9	-51	-2,3	Muito solúvel

#### 2.1.1.4 - Eficiência da Geração de Hidretos

A geração de hidretos pode ser considerada um processo seqüencial que inclui a conversão do analito no seu respectivo hidreto, transferência do hidreto volátil para a fase gasosa no gerador e transporte do hidreto liberado para o atomizador. A obtenção do sinal analítico depende da eficiência de cada processo. A eficiência total ( $\beta_g$ ) do sistema de geração de hidretos é a fração do analito transportado para o atomizador na forma de hidreto<sup>5</sup>:

$$\beta_g = N_0 / C_0 V_s \quad (7)$$

onde  $N_0$  é número total de átomos do analito transportados para o atomizador na forma de hidreto.  $C_0$  é a sua concentração na solução e  $V_s$  é o volume da solução usado no processo da geração. Como o processo total é a combinação de várias etapas, a fórmula acima pode ser escrita para cada etapa. A eficiência da liberação do hidreto ( $\beta_r$ ) é a fração entre o número de átomos do analito liberados na forma de hidreto ( $N_{\text{liberado}}$ ) e o total do número de átomos do analito na solução,

$$\beta_r = N_{\text{liberado}} / C_0 V_s \quad (8)$$

Similarmente, a eficiência do transporte ( $\beta_t$ ) do hidreto é a razão entre o número total dos átomos liberados que chegam ao atomizador na forma de hidreto e o número total de átomos liberados como hidreto:

$$\beta_t = N_0 / N_{\text{liberado}} \quad (9)$$

Se algum método de coleta do hidreto for empregado, a eficiência total ( $\beta_g$ ) é a multiplicação das eficiências das etapas individuais. De qualquer forma, as eficiências de coleta e revolatilização devem ser consideradas.

$$\beta_g = \beta_r \beta_t \quad (10)$$

A eficiência da liberação do hidreto depende da concentração de tetrahidroborato, da concentração do ácido, da geometria da câmara de geração e/ou separação, do processo de mistura do redutor com o analíto, dos mecanismos da geração e da cinética da reação. Além desses, pode-se dizer que outros fatores podem afetar a eficiência da liberação do hidreto, como a adição de reagentes catalíticos, por exemplo, ou criação de regiões de reação localizadas na solução, como nos casos da geração de hidretos de chumbo e cádmio<sup>4</sup>.

O hidreto gerado é transportado para o atomizador por um gás de arraste, geralmente Ar. A eficiência do transporte é crítica para a avaliação da eficiência total. Perdas do hidreto, durante o transporte, na superfície do gerador e nos tubos de transmissão podem se constituir em um problema sério. Tais perdas são, provavelmente, devidas à decomposição ou sorção. O hidreto pode se dissolver nas gotículas de água, usualmente presentes no separador gás líquido, e/ou na água condensada na superfície dos tubos de transferência. As dimensões físicas dos materiais que compõem o gerador e os tubos de condução do hidreto, tais como tamanho, diâmetro e volume, e também as suas propriedades químicas, podem influenciar significativamente na eficiência do transporte. Por outro lado, essas perdas podem ser drasticamente reduzidas, fazendo-se, por exemplo, a silanização das superfícies de vidro, que entrariam em contato com o hidreto, tornando-as hidrofóbicas, e usando-se tubo de transmissão o mais curto possível, minimizando-se a área da superfície que entra em contato com o hidreto pelo uso de tubos de diâmetros menores e um separador de fases gás/líquido de dimensões reduzidas. Para minimizar a condensação de vapor d'água, vários dessecantes, como ácido sulfúrico, cloreto de cálcio, sílica gel, sulfato de cálcio, perclorato de magnésio, hidróxido de sódio, têm sido sugeridos para remover a umidade da fase gasosa

transportada. Uma outra maneira de remover o vapor de água é o uso de membranas higroscópicas, como as do tipo Nafion®<sup>5</sup>.

### 2.1.1.5 - Atomizadores em HGAAS

Nos primeiros anos da espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, os queimadores clássicos foram utilizados como atomizadores, nos quais o hidreto gerado era introduzido via nebulizador. Devido à absorção e espalhamento de radiação eletromagnética por produtos de decomposição da chama ar/acetileno, especialmente em comprimentos de onda menores que 200 nm, a atomização era conduzida, preferencialmente, em chamas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> ou Ar-H<sub>2</sub> suportadas por ar atmosférico. Posteriormente Chu et al.<sup>28</sup> propuseram o uso de um tubo aberto de vidro Vycor (95-96% SiO<sub>2</sub>) como tubo de absorção, que era aquecido externamente por uma resistência elétrica, sendo este o primeiro relato em que um tubo na forma de T foi usado como atomizador de hidretos.

Segundo Tsalev e Dedina<sup>5</sup>, existem três tipos de atomizadores que são comumente empregados na atomização de hidretos:

- i) Chama de difusão de hidrogênio e gás inerte
- ii) Atomizador de tubo de quartzo
- iii) Forno de grafite

Os atomizadores mais usados em HGAAS são os tubos de quartzo aquecidos externamente<sup>29</sup>, e a maioria dos fabricantes de equipamentos de absorção atômica oferece esses atomizadores como acessórios. Eles consistem em tubos na forma de T alinhados no caminho ótico do espectrômetro, e possuem, tipicamente, 10 mm de diâmetro e de 100 a 150 mm de comprimento<sup>6</sup>, podendo ser aquecidos por chama<sup>30</sup> (normalmente ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ou por forno elétrico (700-1000 °C)<sup>31</sup>. O aquecimento elétrico possibilita a escolha de uma temperatura mais adequada para cada elemento de interesse. Um dos principais problemas associados com o procedimento convencional de geração de hidretos é que os hidretos dos analitos são diluídos pelo gás de arraste e pelo hidrogênio co-evolvido na reação de formação, diminuindo, desse modo, a sensibilidade do método de determinação. Além disso, muitos hidretos não são atomizados eficientemente na temperatura máxima alcançada nos tubos de quartzo e, dessa forma, podem sofrer interferências na fase gasosa<sup>5</sup>.

O forno de grafite também pode ser utilizado como atomizador na espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos. Neste caso, o tubo de grafite é usado de forma semelhante ao atomizador de quartzo, fazendo-se a atomização direta, sendo o hidreto gerado transferido para o tubo pré-aquecido e atomizado em temperaturas usualmente superiores a 2200 °C. Alternativamente, o hidreto pode ser aprisionado no atomizador pré-aquecido entre 200 e 800 °C, com posterior atomização<sup>6</sup> em temperaturas geralmente superiores a 2000 °C. Essa maneira de aprisionar o hidreto em um atomizador aquecido e depois fazer a sua atomização é, atualmente, o método analítico com melhor sensibilidade para a determinação de elementos formadores de hidretos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica<sup>32</sup>. Ele combina as vantagens da geração de vapor com as da atomização eletrotérmica.

## **2.2 - Aprisionamento *in situ* de elementos formadores de hidretos e vapor de mercúrio em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite**

O método de coleta das espécies voláteis do analito em um forno de grafite pré-aquecido (aprisionamento *in situ*), com subsequente atomização, foi descrito primeiramente por Drasch et al.<sup>33</sup>. Neste trabalho, um tubo fino de quartzo, alinhado dentro do forno de grafite, foi utilizado para introduzir AsH<sub>3</sub> no tubo de grafite que estava pré-aquecido a 370 °C. Este sistema foi montado em forno HGA 72 da Perkin-Elmer. Foram analisadas amostras biológicas para determinação de As, mas nenhuma figura de mérito foi apresentada.

O primeiro trabalho em que se utilizou o aprisionamento do hidreto no atomizador, da maneira como é utilizada hoje, foi proposto por Lee<sup>34</sup> para determinação de Bi em amostras ambientais. BiH<sub>3</sub> foi gerada em batelada numa célula de reação, sendo em seguida purgada por um fluxo de hélio, e coletada *in situ* a 350 °C num atomizador de grafite modificado modelo CRA-90 da Varian. O hidreto aprisionado foi atomizado a 1850 °C. Usando o radioisótopo <sup>207</sup>Bi como marcador, Lee<sup>34</sup> demonstrou que 61% do hidreto foi capturado na interface de grafite, apenas 11% no atomizador e o restante foi perdido. Assim, a “eficiência do aprisionamento”, definida como a fração do hidreto gerado que fica retido no atomizador, e que contribui para a resposta analítica, foi somente de 11%.



Brovko et al.<sup>35-38</sup>, citados por Matusiewicz e Sturgeon<sup>6</sup>, determinaram As, Bi, Sb e Se em amostras de plantas e águas por geração de hidretos com aprisionamento *in situ* nas paredes internas do tubo de grafite. Eles sugeriram que os hidretos de Bi e Sb foram decompostos a estado elementar e foram retidos no atomizador nessa forma. A coleta de SbH<sub>3</sub> a 300 °C e posterior atomização a 2200 °C, e a coleta de BiH<sub>3</sub> na mesma temperatura e atomização a 2000 °C, resultaram em limites de detecção de 1,0 µg L<sup>-1</sup> Sb e 0,5 µg L<sup>-1</sup> Bi. Investigaram-se, também, a concentração/atomização de AsH<sub>3</sub> e SeH<sub>2</sub> na superfície de grafite que havia sido recoberta com antimônio via geração de hidreto<sup>37</sup>. Valores de constantes de decomposição térmica do BiH<sub>3</sub> e SbH<sub>3</sub>, na superfície de grafite, foram calculados para otimização da geometria do atomizador, da temperatura e da vazão do gás para os procedimentos do aprisionamento *in situ*<sup>37, 38</sup>.

Ni et al.<sup>39-42</sup> descreveram procedimentos para determinação de As, Bi, Ge, Sb, Se e Te em amostras de urina, água, solo e amostras geológicas, baseados na geração de hidretos com coleta *in situ* num forno de grafite. Utilizaram tubo de grafite com revestimento pirolítico (eletrografite), dentro do qual foram depositados 5 µg Pd antes de cada ciclo de geração do hidreto para a coleta, com posterior atomização. Os hidretos foram coletados durante 60 s nos tubos pré-aquecidos entre 200 e 600 °C. As temperaturas de atomização foram 2000 °C para As, Se e Te, 2400 °C para o Sb, 1600 °C para Bi e 2600 °C para Ge.

Estudos feitos por Matusiewicz e Sturgeon et al.<sup>6</sup>, utilizando a estratégia de converter o analito em hidreto volátil e aprisioná-lo no forno de grafite a aproximadamente 600 °C, demonstraram as vantagens e limitações do aprisionamento *in situ* de hidretos na determinação de As, Bi, Pb, Sb, Se e Sn em diversas matrizes. Para prevenir a perda do hidreto reativo (SeH<sub>2</sub>) nos componentes metálicos da linha interna de introdução do gás de proteção do forno de grafite, utilizou-se um fluxo de argônio independente, com um pequeno tubo de quartzo posicionado no orifício de introdução normal de amostras no forno. As propriedades catalíticas dos elementos do grupo da platina mostraram ser particularmente úteis, porque a presença desses metais dentro do forno reduzia significativamente as temperaturas ideais para o aprisionamento dos hidretos com maior eficiência. Quando uma solução de paládio era injetada, seca e o paládio reduzido à Pd<sub>(s)</sub> na superfície gráfitica antes da introdução do hidreto, a deposição podia ser feita em

temperaturas próximas a 200 °C. A presença de até 10 µg Pd aumentou a sensibilidade para os elementos estudados (As, Bi, Sb, Se e Sn).

Lee et al.<sup>43</sup> determinaram mercúrio ao nível de µg L<sup>-1</sup> em amostras de água pela combinação de geração de vapor a frio de mercúrio e aprisionamento *in situ* em disco de grafite poroso recoberto com ouro e adaptado a um forno de grafite. A redução do mercúrio foi feita com solução de cloreto estanoso, e o vapor formado foi transportado para a superfície do disco por N<sub>2</sub>. O vapor de mercúrio foi retido no disco a 160 °C e a dessorção térmica à 600 °C. O limite de detecção foi de 0,1 µg L<sup>-1</sup> Hg para 50 mL de amostra e a massa característica de 20 pg Hg.

Hladký et al.<sup>44</sup> desenvolveram um método para determinação de mercúrio em ácidos minerais com aprisionamento *in situ* em forno de grafite recoberto com ouro. Tanto cloreto estanoso quanto tetrahidroborato de sódio foram utilizados para a redução do analito. Parte da superfície interna da parede do tubo de grafite foi recoberta com 1 mg de ouro reduzidos termicamente a 600 °C a partir de solução de AuCl<sub>3</sub>. Hidrogênio fluindo a 100-200 mL min<sup>-1</sup>, foi utilizado como gás de arraste. O vapor de mercúrio transportado para o atomizador e retido a 200 °C durante 10 min e, em seguida, atomizado a 900 °C.

Yan et al.<sup>45</sup> propuseram um método para determinação de mercúrio em amostras de água com aprisionamento *in situ* de vapor de mercúrio em tubo de grafite recoberto com PdCl<sub>2</sub>. O revestimento era feito com alíquotas de 50 µL de solução 200 mg L<sup>-1</sup> Pd, a partir de PdCl<sub>2</sub> e secagem a 100 °C. O vapor de mercúrio formado na reação com NaBH<sub>4</sub>, era rapidamente carregado para a superfície modificada do atomizador e coletado a 250 °C durante 40 s, sendo atomizado a 2200 °C. Segundo os autores, a eficiência de retenção do vapor de mercúrio sobre a superfície recoberta com PdCl<sub>2</sub> foi melhor do que a retenção sobre paládio metálico reduzido termicamente na superfície do grafite a partir de PdCl<sub>2</sub>. O limite de detecção foi de 0,628 ng L<sup>-1</sup> Hg para 50 mL de amostra e a massa característica foi de 114 pg Hg.

Desde a proposição do método de aprisionamento *in situ* de espécies voláteis no forno de grafite, em 1980<sup>33</sup> até o começo da década de 1990, uma das maiores dificuldades para completa automatização do método era a necessidade de se renovar o revestimento do tubo ou da plataforma, após cada ciclo de atomização. Além disso, o consumo de reagente era maior. Assim, Shuttler et al.<sup>46</sup> introduziram o conceito de “modificação permanente”, pelo revestimento da superfície do tubo com

uma única aplicação de uma mistura contendo 50 µg Ir e 50 µg Pd, permitindo até 300 ciclos completos de aprisionamento do hidreto e subsequente atomização, melhorando a eficiência do método. O coeficiente de variação das medidas foi < 3% e a eficiência do aprisionamento foi de 100% para As, Bi e Se.

Desde então, o uso de modificadores permanentes em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotermica em forno de grafite, com introdução de amostra por geração de vapor e aprisionamento *in situ*, cresceu consideravelmente, e esse crescimento pode ser comprovado por recentes artigos de revisão publicados por Tsalev<sup>7, 8</sup> e Tsalev et al.<sup>11</sup>. Esses artigos mostram as vantagens e limitações do uso de modificadores permanentes. Eles demonstraram que, para melhor estabilização de analitos voláteis e retenção das espécies dos analitos na forma de vapor, os modificadores permanentes mais apropriados são os metais nobres menos voláteis (Ir, Rh, Ru), sozinhos ou depositados sobre superfícies gráficas pré-tratadas com metais formadores de carbetos (W, Zr), como as combinações W-Ir, W-Rh, W-Ru e Zr-Ir. Assim, Haug e Liao<sup>47</sup> utilizaram diferentes modificadores permanentes constituídos por Ir, Ir-Mg ou Pd-Ir e elementos formadores de carbetos (Zr, Nb, Ta, W) para a determinação de As, Sb e Bi. Eles observaram que, com o tubo recoberto com Zr, os maiores valores nos sinais de absorbância foram obtidos, quando a temperatura de aprisionamento estava entre 750 e 800 °C, para AsH<sub>3</sub>, entre 450 e 800 °C para SbH<sub>3</sub>, e entre 100 e 500 °C para BiH<sub>3</sub>. Observaram, também, maiores sensibilidades para Sb e Bi, quando do uso de Ir ou Ir-Mg como modificadores químicos, em baixas temperaturas de aprisionamento, mas o revestimento feito com Zr mostrou melhores repetibilidade e reprodutibilidade por cerca de 400 ciclos de coleta e atomização. Estudos feitos com os isótopos radioativos de <sup>125</sup>Sb e <sup>207</sup>Bi mostraram que a eficiência do aprisionamento foi de 91% para o Sb e de 56% para o Bi, utilizando-se tubos modificados com Zr. Os limites de detecção foram de 15 pg As, 10 pg Sb e 27 pg Bi, com 1,0 mL de amostra.

Ding e Sturgeon<sup>48</sup> utilizaram um sistema de fluxo contínuo para geração eletroquímica de AsH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>Se com aprisionamento *in situ* em forno de grafite revestido com Ir-Pd, para determinação de As e Se em água de mar. A eficiência da geração de arsina a partir de As(III) foi de 86±6% e a partir de As(V) variou de 73% a 86%; na geração de hidreto de selênio a partir de Se(IV) a eficiência foi de 60±5%, e a partir de Se(VI) foi de 30±5%. O limite de detecção para

As usando 1,0 mL de amostra foi de 84 ng L<sup>-1</sup> e para o Se foi de 7,5 ng L<sup>-1</sup> usando-se 10 mL da amostra.

Willie<sup>49</sup> utilizou um tubo de grafite revestido com Ir para reter AsH<sub>3</sub> *in situ* e posterior atomização. O método foi utilizado para distinguir diferentes espécies de As que reagem com tetrahidroborato de sódio para formar a arsina. O método foi empregado na diferenciação dessas espécies em amostras de tecido biológico, planta aquática, urina e águas. Embora as espécies individuais de As não tenham sido identificadas, um resultado combinado para As(III), As(V), ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) foi apresentado. O limite de detecção obtido foi de 0,14 ng.

Tyson et al.<sup>50</sup> determinaram Se em urina empregando o método de coleta do hidreto de selênio em tubo de grafite revestido com irídio e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. A eficiência da geração, do transporte e da coleta do hidreto de selênio foi de 75%. O limite de detecção na amostra de urina foi de 3 µg L<sup>-1</sup>, injetando-se 1 mL da amostra.

Cabon e Erler<sup>51</sup> determinaram Se(IV) em água de mar, utilizando um sistema de análise por injeção em fluxo para geração do H<sub>2</sub>Se e posterior retenção do hidreto num tubo de grafite revestido com 90 µg de Ir. O limite de detecção foi de 1,5 ng L<sup>-1</sup> Se para 25 mL de amostra. Pré-tratamentos térmico e com radiação UV das amostras em meio ácido ou básico possibilitaram a conversão do Se<sup>2-</sup>-selenometionina e Se<sup>VI</sup> em Se<sup>IV</sup>.

Murphy et al.<sup>52</sup> desenvolveram um método para a detecção simultânea de As, Bi, Sb e Se por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite com aprisionamento *in situ* dos respectivos hidretos, que foram gerados num sistema de injeção em fluxo e aprisionados em um tubo de grafite recoberto com Ir. Como a eficiência da geração do hidreto depende do estado de oxidação do analito, eles introduziram uma etapa de redução em batelada, para garantir que o analito a ser determinado estivesse no seu estado de oxidação mais sensível e mais adequado. Os elementos foram divididos em dois grupos que refletiam a natureza do agente pré-redutor requerido para cada elemento. O grupo A era formado por As, Bi e Sb com L-cisteína como agente pré-redutor, e o grupo B era formado por Bi, Se e Te utilizando-se HCl concentrado na etapa de pré-redução. O Bi foi apresentado nos dois grupos, por não requerer uma

etapa de pré-redução. Vários revestimentos foram considerados e Ir e Zr foram avaliados. Ir foi escolhido como o mais apropriado para a aplicação. As massas características obtidas foram 177 pg As, 91 pg Bi, 107 pg Sb e 90 pg Se. Utilizando-se um alça de amostragem de 500  $\mu\text{L}$  os limites de detecção foram 0,82  $\mu\text{g L}^{-1}$  As, 0,04  $\mu\text{g L}^{-1}$  Bi, 0,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb e 0,29  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se. O coeficiente de variação foi menor que 3,5% para soluções contendo 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  do analito.

Cabon e Cabon<sup>53</sup> utilizaram o método do aprisionamento in situ para determinação de diferentes espécies de arsênio em água de mar, revestindo-se o tubo de grafite com 90  $\mu\text{g}$  Ir. Tomando-se por base as diferentes respostas das espécies de arsênio para a geração de hidretos, foi proposto um protocolo experimental para a sua especificação. O arsênio total era determinado após tratamento térmico, ou com irradiação UV das amostras em meio alcalino contendo persulfato, e conversão de todas as espécies de arsênio em arsênio inorgânico, As(V). As espécies reativas de arsênio para produzir arsina [As(III) e As(V), íon monometilarsônico (MMA) e íon dimetilarsênico (DMA)] foram determinadas com altas concentrações de tetrahidroborato (4,0% m/v) e HCl (1,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ) porque respostas analíticas similares foram obtidas para cada espécie individualmente. As(III) foi determinado isoladamente fazendo-se a geração de hidreto em água de mar em pH 7-8. Espécies não reativas para formar arsina foram determinadas pela diferença entre o arsênio total e as espécies reativas na formação do hidreto.

Vieira et al.<sup>54</sup> determinaram arsênio em amostras de sedimentos e carvão mineral sem a digestão da amostra por geração de hidretos em suspensões desses materiais e aprisionamento em forno de grafite revestido com Ir. As amostras foram moídas (partículas  $\leq 50 \mu\text{m}$ ), misturadas com água régia e ácido fluorídrico e sonicadas em banho ultra-sônico por 30 min. As amostras foram colocadas em repouso, com agitação ocasional à temperatura ambiente por 48 h antes da análise. Em seguida as amostras foram diluídas com 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl e uma alíquota da suspensão foi utilizada para gerar a arsina pela reação com tetrahidroborato de sódio. Com esse procedimento de preparação da amostra, mais de 80% do arsênio era lixiviado para a fase aquosa, exceto para amostras de sedimento com alto teor de sílica. A arsina gerada era retida em forno de grafite recoberto com 500  $\mu\text{g}$  Ir. O mesmo tubo foi utilizado por, pelo menos, 160 ciclos sem a necessidade de novo revestimento. Os limites de detecção foram de 0,54  $\mu\text{g g}^{-1}$  As em carvão e de 0,70  $\mu\text{g g}^{-1}$  As em sedimento.

Niedzielski e Siepak<sup>55</sup> determinaram espécies inorgânicas de antimônio, Sb(III) e Sb(V), em amostras de água mineral e potável, pelo método de geração de hidretos e aprisionamento em forno de grafite. Como modificadores químicos, foram avaliados Pd, Ir, Rh, Ru Os e Ni. Devido à maior sensibilidade apresentada com o uso de paládio, esse modificador foi o escolhido como revestimento para a determinação de Sb nas amostras, introduzindo-se 2 µg do modificador antes de cada ciclo de coleta e atomização. O limite de detecção foi de 0,014 µg L<sup>-1</sup> Sb, empregando-se 5,0 mL de amostra.

Matusiewicz e Mroczkowska<sup>56</sup> desenvolveram um método para geração de arsina a partir de suspensões e determinação de As(III) e arsênio inorgânico total, com aprisionamento *in situ* e determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. Utilizando-se amostras ambientais (sedimento marinho, solo e águas de esgoto) e biológicas (cabelo humano, urina, rins e músculo). A arsina gerada era aprisionada na parede interna do tubo de grafite pré-aquecido a 300 °C, recoberto com 150 µg Ir. O mesmo tubo foi usado por, pelo menos, 200 ciclos de coleta e atomização sem a necessidade de se renovar o revestimento. Segundo os autores, o procedimento é relativamente simples e quase direto, possibilitando a determinação de arsênio total com valores próximos daqueles obtidos com procedimentos analíticos que requerem a decomposição total e dissolução da matéria orgânica e inorgânica antes da determinação do analito. O pré-tratamento da amostra (suspensão em HCl com adição de ozônio) por agitação ultra-sônica possibilitou a extração do arsênio total do material certificado ou próximo da informação do valor de referência dos materiais certificados com 95% de recuperação dos valores certificados. Nas condições otimizadas pelo método Simplex, o limite de detecção de 4,8 ng g<sup>-1</sup> As com 60 s de aprisionamento, usando-se como agente redutor, 3,0% m/v tetraidroborato de sódio estabilizada em meio 0,1% m/v NaOH para determinação de arsênio inorgânico total e 0,3% m/v tetraidroborato de sódio em meio 0,1% m/v NaOH para determinação de As(III). O coeficiente de variação das medidas foi de 7,8% e a quantificação foi feita utilizando-se o método da adição de analito.

### 2.3 - Atomizadores de Tungstênio

Embora o atomizador mais comum na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) seja o tubo de grafite, algumas limitações, como a necessidade de uma fonte de alta potência e dificuldades na determinação de elementos que formam óxidos ou carbeto refratários, levaram ao desenvolvimento de atomizadores metálicos<sup>57</sup>. Metais como W, Mo, Ta, Pt, foram ou têm sido usados por vários anos, mas ainda não são amplamente comercializados. Dentre os atomizadores metálicos, o tungstênio tem sido o metal predominante<sup>3, 57-58</sup> na forma de filamentos ou tubos, como atomizadores alternativos ou complementares ao tubo de grafite em ETAAS<sup>59, 60</sup>. Seu uso pode ser estendido para ICPOES, ETA-LEAFS<sup>60</sup>, ETV-ICPOES<sup>57</sup>, e mais recentemente como fonte contínua e atomizador na espectrometria de absorção e emissão atômica<sup>61</sup>. A predominância do tungstênio, comparativamente aos outros atomizadores metálicos (molibdênio, platina e tântalo) propostos na década de 1970<sup>3, 58</sup>, deve-se aos seguintes fatos:

- a platina, embora apresente excelentes características quanto à sua resistência química ao ataque ácido e à oxidação pelo oxigênio em temperaturas elevadas, possui ponto de fusão comparativamente baixo (1772 °C), que restringe sua aplicabilidade para a atomização dos elementos mais voláteis.

- O tântalo possui elevado ponto de fusão (2996 °C), excelente resistência química ao ataque ácido, mas se torna quebradiço após poucos ciclos de aquecimento a elevadas temperaturas<sup>3, 58</sup>. O uso de dispositivos de tungstênio como atomizadores ou vaporizadores foi apresentado em recente revisão<sup>57</sup>.

A principal vantagem do filamento de tungstênio sobre o atomizador de grafite é que ele usa uma fonte relativamente simples, quando comparada a todo o sistema usado para aquecer rapidamente a grande massa relativa do tubo de grafite<sup>57</sup>. Além disso, ele permite a determinação de elementos que formam carbeto refratários. A taxa de aquecimento do filamento de tungstênio a 150 W (30 K/ms) é cerca de 10 vezes mais rápida do que com o tubo de grafite a 5000 W (2-4 K/ms)<sup>62</sup>. O filamento de tungstênio não precisa de um sistema de refrigeração extra, como na GFAAS, pois o resfriamento pelo próprio gás de purga já é suficiente. No entanto, em altas temperaturas, >400 °C, o tungstênio é facilmente oxidado na presença de O<sub>2</sub>, sendo requerido um ambiente redutor. Para prevenir a oxidação, o ambiente é

purgado com uma mistura de hidrogênio e argônio durante a atomização ou vaporização do analito<sup>57</sup>.

Aplicando-se, por exemplo, uma corrente de 10 A e 15 V de tensão, Queiroz et al. verificaram que uma temperatura de aproximadamente 2900 °C, pode ser alcançada por um simples filamento de tungstênio disponível comercialmente<sup>2</sup>.

Filamentos de tungstênio podem ser usados como atomizadores de baixo custo para a determinação de elementos em baixas concentrações, tendo sido propostos métodos para a determinação de cádmio em materiais biológicos<sup>62</sup>, chumbo em sangue<sup>63</sup>, bário em águas<sup>64</sup>, itérbio em fezes de animais<sup>65</sup>, chumbo em águas<sup>66</sup> e de chumbo, cádmio e níquel em águas com separação e pré-concentração em coluna de fulereno<sup>67</sup>, por exemplo. Entretanto, apesar da simplicidade e baixo custo desse atomizador, os metais alcalinos e alcalino-terrosos encontrados em altas concentrações em amostras de interesse agrônomico e ambiental interferem na atomização da maioria dos analitos até agora estudados, sendo necessária uma etapa de separação e/ou pré-concentração do elemento de interesse. Atualmente existem poucas informações sobre o uso de modificadores químicos em filamento de tungstênio<sup>3</sup>, que poderiam simplificar a estratégia para a separação seletiva de concomitantes indesejáveis.

### 2.3.1 – Atomizadores de tungstênio na HGAAS

A utilização da superfície do atomizador, modificada ou não, como cela de pré-concentração/atomização tem sido quase que exclusivamente aplicada ao atomizador de tubo grafite, e são raras as informações sobre o aprisionamento *in situ* empregando-se atomizadores metálicos. Assim, Docekal e Marek<sup>68</sup> utilizaram um tubo de tungstênio (WETA) com ou sem revestimento para o aprisionamento *in situ* de arsina e hidreto de selênio. Os modificadores estudados foram Pd, Pt, Ir e Re. Observou-se baixa eficiência de retenção (<5%) quando o tubo de tungstênio foi utilizado sem revestimento para a coleta dos referidos hidretos. O emprego de 100 µg de Pt, Ir ou Re, sobre a superfície do tubo de tungstênio melhorou significativamente a eficiência de retenção. O revestimento feito com platina mostrou-se o mais eficiente na coleta e, quando o tubo de tungstênio era aquecido entre 100 e 200 °C na etapa de coleta, a eficiência observada foi de, aproximadamente 100%. O tubo tratado com Ir ou Re possibilitou a retenção dos



hidretos em temperaturas entre 700 e 900 °C com eficiência de 10%. Segundo os autores o uso de paládio provocou mudanças nas propriedades físicas do tubo, possivelmente pela formação de uma fase intermetálica de Pd-W que provocou a deterioração do tubo de tungstênio sendo que o tempo de vida útil foi de 20-40 queimas. Os limites de detecção foram de 150 pg As e 270 pg Se, utilizando-se platina como modificador, empregando-se 1,0 mL de amostra e temperatura de atomização de 2800 °C.

Até o momento, poucos estudos que envolvem o uso do método da geração de hidretos para introdução de amostras em atomizador/vaporizador eletrotérmico de filamento de tungstênio foram apresentados na literatura<sup>69-72</sup>. Esses artigos foram publicados em 2002 e utilizaram-se diferentes estratégias nesse acoplamento. O filamento era utilizado primeiramente como cela de pré-concentração do hidreto e, em seguida, como atomizador/vaporizador<sup>69, 70</sup>. Alternativamente, o hidreto gerado era diretamente atomizado numa cela de quartzo contendo o filamento pré-aquecido<sup>71, 72</sup>.

Assim, Barbosa et al.<sup>69</sup> utilizaram um filamento de tungstênio de 150 W revestido com 300 µg Rh, para o aprisionamento de hidreto de selênio. Foi possível cerca de 300 ciclos de aquecimento sem a necessidade de novo revestimento. Um fator de enriquecimento de 200 vezes e limite de detecção de 50 ng L<sup>-1</sup> Se foram obtidos após 60 s de aprisionamento do hidreto de selênio e amostra fluindo a 2,5 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas de aprisionamento e de atomização foram de 400 e 2300 °C, respectivamente. No entanto, nenhum estudo foi feito sobre o uso de outros modificadores para o aprisionamento de hidretos e outras espécies voláteis em espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio, que poderiam melhorar a sensibilidade do método pela possibilidade da aplicação de temperaturas de atomização mais elevadas, proporcionando um número maior de ciclos de aquecimento sem a perda do revestimento.

Cankur et al.<sup>70</sup> fizeram a pré-concentração em linha de bismutina sobre filamento de tungstênio pré-aquecido a 270 °C. O hidreto coletado sobre o filamento era revolatilizado a 1200 °C, e transportado para um tubo atomizador de quartzo aquecido externamente. Como gás de arraste, utilizou-se uma mistura formada por 75 mL min<sup>-1</sup> Ar + 70 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> na etapa de coleta e mistura formada por 500 mL min<sup>-1</sup> Ar + 70 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> na etapa de vaporização/atomização. A linearidade da curva analítica de calibração compreendia soluções com

30 a 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  Bi, utilizando-se 18 mL de solução de referência. O limite de detecção obtido foi de 2,7  $\text{ng L}^{-1}$  e baseou-se em medidas da altura de picos. Quando a distância entre o filamento e o atomizador de tubo de quartzo aumentou de 5 para 200 cm, observou-se um decréscimo no sinal de absorvância de 72% para medidas em altura de pico e de 24% para medidas em área de pico. Significativo valor do branco foi observado com 25 mL de amostra. Observou-se, também, que o tubo de quartzo era gradualmente recoberto por uma camada opaca marrom azulada, possivelmente de  $\text{WO}_2$  (marrom),  $\text{W}_2\text{O}_5$  (azul) e  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  (azul) formados pela oxidação do filamento de tungstênio, quando somente argônio era utilizado como gás de arraste. Nessa situação, forte absorção de fundo também era observada. Assim, fez-se necessária a adição de 5 a 20% de  $\text{H}_2$  no gás de arraste para eliminar esse efeito.

Ribeiro et al.<sup>71</sup> propuseram um tubo atomizador de quartzo com um filamento de tungstênio posicionado no seu interior para atomização de arsina. Um sistema de injeção em fluxo foi utilizado para gerar o hidreto e uma membrana Nafion® foi empregada para retirar, continuamente, a umidade dos gases que eram transportados para o interior do tubo de quartzo. O hidreto era atomizado diretamente numa região próxima à superfície do filamento de tungstênio que estava pré-aquecido a 1610 °C. A curva analítica de calibração foi linear até 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  As. Obteve-se um limite de detecção de 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para 1000  $\mu\text{L}$  de amostra e frequência analítica de 60 determinações  $\text{h}^{-1}$ . O sistema proposto foi utilizado para determinação de As em amostras de sedimentos, materiais biológicos, água mineral e água de mar.

Utilizando o mesmo sistema descrito no trabalho anterior, Ribeiro et al.<sup>72</sup> determinaram bismuto em material metalúrgico. Com o filamento pré-aquecido a cerca de 1460 °C um limite de detecção de 1,9  $\text{ng Bi}$  foi obtido para 500  $\mu\text{L}$  de solução e a frequência analítica foi de 60 determinações  $\text{h}^{-1}$ . A curva analítica de calibração foi linear de 10 a 750  $\mu\text{g L}^{-1}$  Bi.

Em uma análise sucinta, observa-se que nos dois primeiros trabalhos<sup>69, 70</sup> têm-se a possibilidade de melhores limites de detecção em função da etapa de pré-concentração do analito. No entanto, nos outros estudos<sup>71, 72</sup> têm-se uma maior faixa linear da curva de calibração, em função, provavelmente, da não saturação da superfície do filamento de tungstênio pelo hidreto retido.

## 2.4 - Modificadores Químicos em ETAAS

A modificação química, originalmente denominada “modificação de matriz”<sup>73</sup>, é uma ferramenta essencial em muitos procedimentos analíticos empregando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica(ETAAS), particularmente com forno de grafite(GFAAS). Modificadores químicos são reagentes adicionados à amostra que alteram a estabilidade térmica do analito ou da matriz no atomizador. Eles podem, por exemplo, reter o analito no atomizador sob altas temperaturas durante a etapa de pirólise para a remoção de concomitantes indesejáveis, ou de alguma maneira, melhorar a atomização. De acordo com Tsalev et al.<sup>11</sup> o campo de aplicação da modificação química tem se tornado cada vez mais amplo, visto que os modificadores químicos podem influenciar todos os componentes do sistema de atomização eletrotérmica (o analito, a matriz, a superfície de atomização e a fase gasosa). Hoje, a modificação química tem sido classificada como convencional, quando o reagente é adicionado em cada determinação ou permanente quando o modificador é adicionado para um grande número de determinações. O uso de modificador chamado “convencional” tem como desvantagem a necessidade de se renovar o revestimento do atomizador, ou de se co-injetar o modificador após cada ciclo de atomização, o que aumenta o tempo de análise, o consumo de reagente, os valores do branco e, ainda, dificulta a automação de procedimentos analíticos. No entanto, essas limitações podem ser superadas com o uso da “modificação permanente”, introduzida por Shuttler *et al.*<sup>46</sup>. Estes autores demonstraram que o revestimento da superfície interna do tubo de grafite com 50 µg Ir e 50 µg Pd, feito com uma única aplicação de uma solução Ir(II) Pd(II), permitiu até 300 ciclos completos de aprisionamento do hidreto e subsequente atomização, melhorando a eficiência do método.

### 2.4.1 – Modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio

Atualmente existem poucas informações sobre o uso de modificadores químicos em filamento de tungstênio<sup>3</sup>, que poderiam simplificar a estratégia para a separação seletiva de concomitantes indesejáveis.

Silva et al.<sup>64</sup> utilizaram o sal dissódico do ácido etilenodiamintetracético (EDTA) como modificador na determinação de Ba em amostras de água. O EDTA

reduziu as interferências causadas por Ca, mas a presença desse composto foi prejudicial para a vida útil do filamento fazendo com que ela diminuísse de 400 para cerca de 60 ciclos de aquecimento. A diminuição da vida útil pode ser atribuída à formação de carbeto de tungstênio e à temperatura de atomização (2760 °C)

Parsons et al.<sup>74</sup> usaram uma mistura contendo  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  0,2% m/v + Triton X-100 0,5% v/v +  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v como modificador na determinação de Pb em sangue com atomizador de filamento de tungstênio. As amostras de sangue foram diluídas 1 + 9 v/v com essa mistura. A curva analítica de calibração foi feita usando-se soluções de referência de Pb sem a adição do modificador. Os efeitos específicos causados pelo modificador não foram avaliados.

Lima et al.<sup>65</sup> utilizaram os seguintes modificadores para determinação de Yb em fezes de carneiro: Pd,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , Eu, Negro de eriocromo, Calcon, murexida, 8-hidroxiquinolina, 1-(piridilazo)-2-naftol, 4-(2-pyridilazo)-resorcinol e EDTA. Todos os compostos inorgânicos testados, produziram um decréscimo de 30 – 70% no sinal de Yb, sem melhorar a estabilidade térmica do analito. Dentre os compostos orgânicos, o Calcon foi o modificador mais efetivo, reduzindo as interferências e melhorando os sinais nos estudos de recuperação nas amostras digeridas. Ainda assim, as recuperações não foram quantitativas e o método de compatibilização de matriz foi adotado para a determinação de Yb.

Estudos mais detalhados sobre modificadores químicos em atomizadores de filamento de tungstênio foram relatados pela primeira vez entre 1998 e 1999, quando Bruhn et al.<sup>75, 76</sup> utilizaram  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  para determinação de cádmio e chumbo em amostras digeridas de sangue e cabelo. Observaram-se maiores estabilizações térmicas para os referidos analitos e melhores performances com o uso de Pd para a determinação de Pb. No entanto, nenhum dos modificadores estudados eliminou a necessidade do método das adições de analito, tanto para Cd quanto para Pb. Em outros trabalhos do mesmo grupo<sup>77, 78</sup>, foram avaliados Mg (na forma de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), Pd (como  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ácido ascórbico e mistura desses compostos como modificadores químicos para determinação de Cr em digeridos de mexilhão e leite em pó desnatado<sup>78</sup> e de Cd e Pb em digeridos de mexilhão<sup>78</sup>. Verificou-se que o modificador menos efetivo na determinação de Cr foi o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , e os melhores efeitos na estabilização térmica e sensibilidade foram obtidos com a mistura de ácido ascórbico + Mg<sup>77</sup>. Paládio e misturas contendo Pd aumentaram a sensibilidade e a estabilização térmica para o

Cd e Pb, possibilitando a redução da absorção de fundo na atomização e aumentando em 20% a vida útil do atomizador<sup>78</sup>. Apesar desses efeitos favoráveis com o uso dos modificadores, a quantificação dos analitos nas referidas matrizes foi feita com o método das adições de analito, pois os efeitos das matrizes não foram totalmente corrigidos.

Zhou et al.<sup>79</sup> usaram Pd,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e Pd + Mg como modificadores na determinação de Pb em sangue total. Os autores observaram que o uso de paládio causou a quebra do filamento após 20 – 30 queimas e que Pd + Mg causou notável desgaste da superfície do filamento após poucas queimas. Melhores sensibilidades e limites de detecção foram obtidos com o uso do modificador dihidrogenofosfato de amônio. Os autores comentaram que esses resultados foram inconsistentes com aqueles obtidos por Bruhn et al.<sup>75</sup> que descreveram que o Pd proporcionou melhor performance do que o modificador fosfato na determinação de Pb em sangue. Eles ressaltaram, ainda, que essa inconsistência seria provavelmente devida às estratégias utilizadas no preparo das amostras, pois Bruhn et al.<sup>75</sup> digeriram as amostras de sangue em forno de microondas com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  antes da injeção no filamento, eliminando, assim, a matriz orgânica. Por outro lado, as amostras de sangue utilizadas por Zhou et al.<sup>79</sup> foram diluídas apenas com a solução do modificador e colocadas diretamente sobre o filamento de tungstênio.

Hou et al.<sup>80</sup> publicaram o primeiro artigo no qual se descreve o uso de modificador químico permanente em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio para determinação de selênio em amostras de água. A modificação foi possível reduzindo-se irídio termicamente sobre a superfície do filamento, sendo que cada revestimento durava de 300 a 400 queimas e o tempo de vida útil do filamento foi superior a 1600 ciclos de aquecimento. Os autores concluíram que o uso de irídio estabilizava o selênio, elevando de 200 para 1400 °C sua estabilidade térmica e proporcionava diminuição do sinal de fundo. O método foi aplicado a matrizes menos complexas, como algumas amostras de água. No entanto, para matrizes mais complexas como urina, por exemplo, observou-se elevada absorção de fundo, não sendo possível a correção. Nesses casos, fez-se necessária uma etapa de digestão e separação do analito para medidas mais exatas.

Zhou et al.<sup>81</sup> utilizaram Rh como modificador químico permanente para determinação de Pb em fluidos biológicos. O uso de ródio sobre superfície do atomizador de filamento de tungstênio possibilitou não somente a estabilização do analito durante a etapa de pirólise, mas facilitou, também, a remoção dos resíduos carbonáceos do sangue e resíduos inorgânicos da urina durante a etapa de limpeza, protegendo, dessa forma, o filamento. Como consequência, observaram um aumento no tempo de vida útil do filamento de 60 queimas, quando do uso de fosfato como modificador, para mais de 300 queimas com o uso de ródio. Os autores observaram, também, que a massa de modificador utilizada não alterava a sensibilidade, mas com massas menores do que 120 µg Rh havia necessidade de renovação do revestimento a cada 20 queimas enquanto com 200 µg Rh ou 280 µg Rh essa necessidade se dava a cada 30 ciclos de aquecimento. Dessa maneira eles determinaram como sendo 200 µg a ótima quantidade de ródio a ser utilizada.

Barbosa et al.<sup>69</sup> utilizaram Rh como modificador permanente em filamento de tungstênio para coleta de hidreto de selênio. Detalhes deste trabalho já foram mencionados no item 2.3.1 (p.21).

Bruhn et al.<sup>82</sup> avaliaram o uso de Pd, Ir e Rh como possíveis modificadores para determinação de arsênio em amostras digeridas de cabelo humano e de moluscos por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Antes de cada injeção da amostra, 10 µL da solução contendo 2,0 µg do modificador era colocado sobre o filamento de tungstênio, onde era reduzido termicamente. Em seguida, a solução da amostra era submetida às etapas de secagem, pirólise e atomização. Os resultados com Pd não foram satisfatórios, enquanto que com Ir e Rh obteve-se uma ação efetiva e maiores sensibilidades relativas para o As quando comparadas com medidas feitas sem o uso de modificadores. Na otimização das condições térmicas para o As sob 2,0 µg Ir pré-reduzido ou 2,0 µg Rh pré-reduzido, e nas soluções digeridas de cabelo e molusco, o Rh foi mais efetivo, sendo escolhido como modificador para a determinação do As. O limite de detecção foi de 29 pg As e o tempo de vida útil do filamento variou entre 300 e 400 queimas. A exatidão do método foi avaliada analisando material de referência certificado (oyster tissue) e testes de recuperação feitos em material de referência certificado de cabelo humano.

Nóbrega et al.<sup>3</sup> revisaram o uso de modificadores químicos com atomizadores metálicos em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Nessa revisão, além dos artigos empregando filamento de tungstênio e modificadores químicos, foram apresentados também artigos com o emprego de atomizadores de tubo de molibdênio e tubos de tungstênio com modificadores. Os autores concluíram que a evolução no uso de modificadores químicos com atomizadores de Mo e W progride lentamente, baseando-se principalmente em experimentos de tentativa e erro. Apesar da preferência por alguns compostos, como tiouréia, não existe nenhuma panacéia semelhante ao que ocorre na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite com o uso de Pd + Mg. Apesar de poucos novos estudos com modificadores químicos para tubos de Mo, constata-se uma tendência para o emprego e desenvolvimento de modificadores químicos permanentes.

Pela revisão apresentada sobre o uso de modificadores em atomizador de filamento de tungstênio, observa-se que essa estratégia trouxe alguns benefícios como um aumento no tempo de vida útil do atomizador, maior estabilidade térmica e melhor sensibilidade para diversos analitos. Ainda existem poucos estudos para avaliar se os modificadores contribuem ou não para minimizar/suprimir as interferências causadas por concomitantes. Nesta revisão, fica patente a necessidade de uma investigação sistemática de interferências. De qualquer forma, outras estratégias como utilização do método das adições de analito, a compatibilização de matriz e alguns métodos de separação podem ser empregadas com sucesso na maioria das determinações.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Equipamentos

Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica Varian modelo SpectrAA40 equipado com fonte de deutério e unidade de tratamento de dados Varian DS-15. Foram utilizadas lâmpadas de catodo oco, selecionando-se as linhas 193,7 nm para arsênio, 196,0 nm para selênio, 217,6 nm para antimônio e 253,7nm para mercúrio, com fendas para resolução espectral de 1,0 nm para Se e 0,5 nm para As, Hg e Sb. Substituiu-se o sistema original do forno de grafite Varian GTA-96 pelo forno com filamento de tungstênio, posicionando-o no caminho óptico do feixe de radiação. Utilizou-se tubo capilar de vidro com 50 mm de comprimento e 1,10 mm de diâmetro interno no acoplamento do sistema de geração de hidretos com o atomizador de filamento de tungstênio.

Para a contagem da atividade dos radionuclídeos utilizou-se um espectrômetro gama Minaxi auto-gamma série 5000 (Camberra Comp., Meriden, CT, EUA), equipado com detector de NaI(Tl) tipo poço (3x3,25"). As contagens foram feitas no intervalo entre 60 e 467 keV durante 120 s.

As digestões das amostras de materiais certificados foram feitas em forno de microondas Milestone modelo ETHOS 1600, equipado com frascos de reação de TFM.

No revestimento com ouro sobre o filamento de tungstênio por eletrodeposição, utilizou-se uma fonte de fabricação Dawer modelo FSCC-3003D, que permite a aplicação de potenciais entre 0,1 e 30 V com incrementos de 0,1 V.

Na separação dos hidretos de selênio, arsênio e antimônio, e de vapor frio de mercúrio formados na reação com solução de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), utilizaram-se separadores gás-líquido (Figura 2), sendo um de acrílico com rolha de Teflon® fabricado no CENA-USP, semelhante ao descrito por Cadore et al.<sup>83</sup> e outro de quartzo semelhante ao descrito por Matousek et al.<sup>84</sup>. Após a separação entre as fases líquida e gasosa, os hidretos foram transportados ao atomizador usando Ar (99,996%) como gás de arraste, com vazão controlada por rotâmetro modelo GF-4542-1215 (Gilmont Instruments, EUA).

Comutador manual fabricado no CENA com duas secções do tipo 2:3:2 foi utilizado para a injeção de ar saturado com vapor de mercúrio.



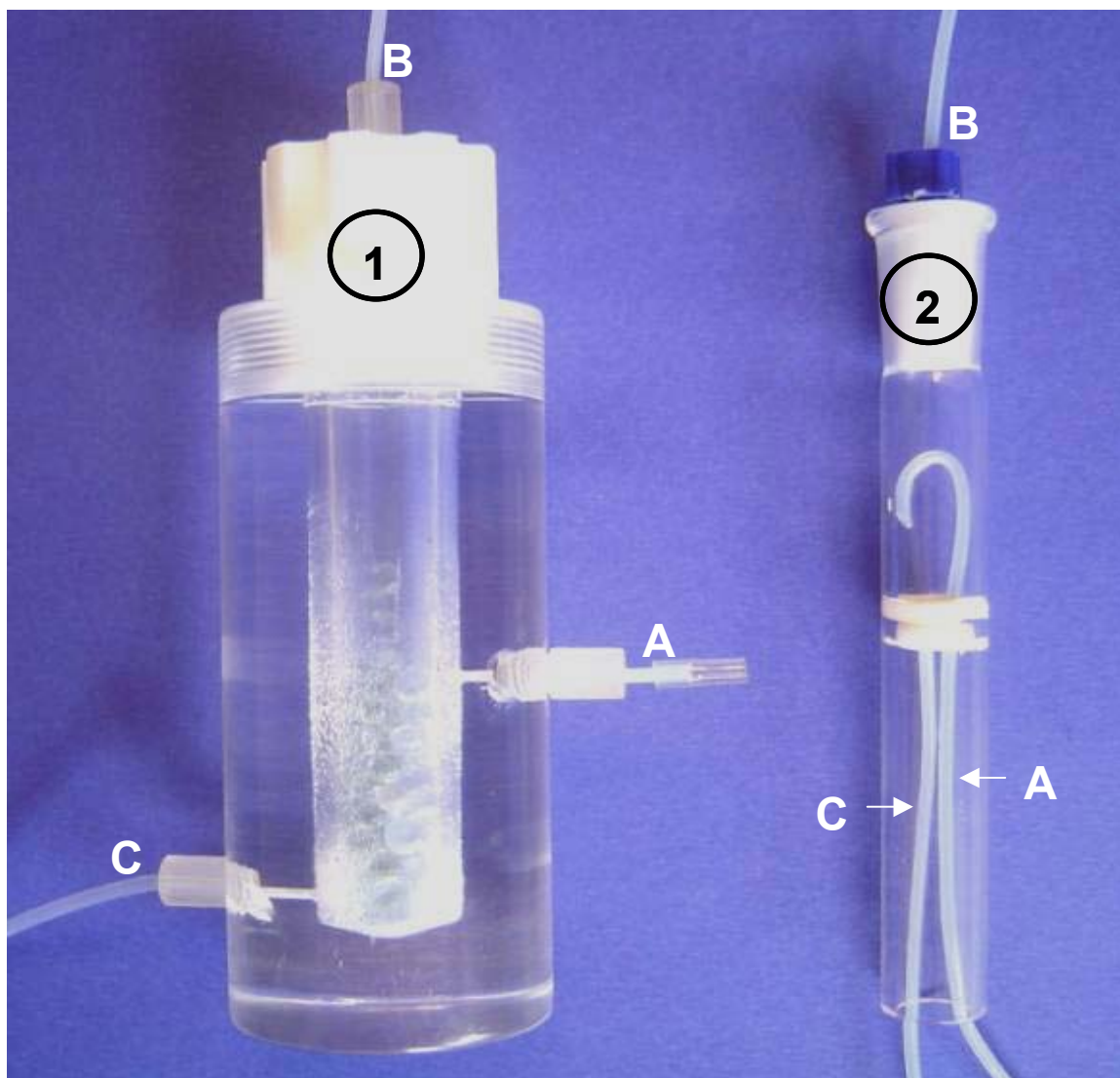


FIGURA 2. Separadores gás/líquido de acrílico (1) e de quartzo (2): A = entrada da mistura líquido-gás; B = saída do gás para o atomizador; C = saída do líquido para o descarte.

O sistema de fluxo contínuo mostrado na Figura 3 foi montado com bomba peristáltica de 8 canais modelo IPC-8 (Ismatec, Suíça), tubos de bombeamento de Tygon, tubulação de PTFE (d.i. = 0,8 – 2,0 mm), e válvulas solenóides de três vias (Cole Parmer, EUA). A fonte de alimentação do filamento, as válvulas solenóides e o motor de posicionamento do capilar de quartzo sobre o filamento de tungstênio foram controlados por microcomputador, utilizando-se um programa apropriado escrito em Visual Basic.

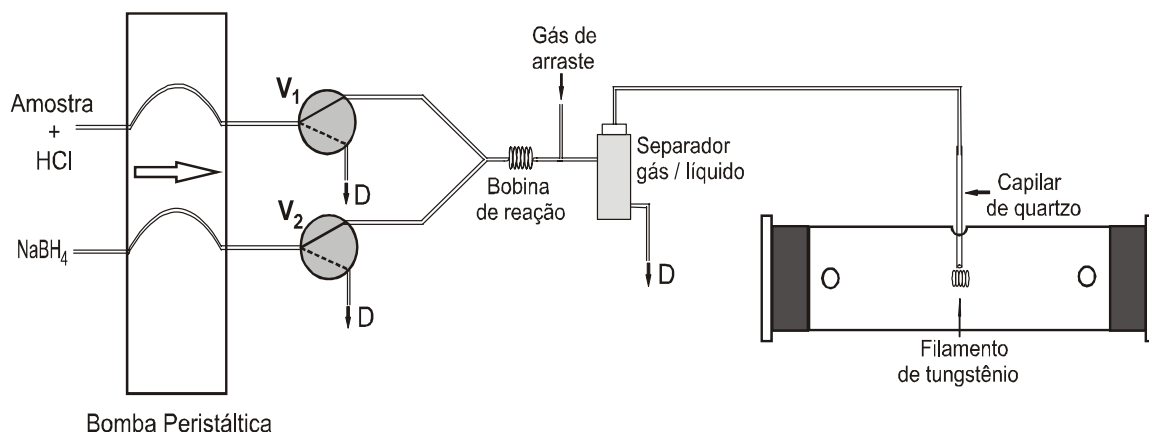


FIGURA 3. Sistema de fluxo contínuo para geração de hidretos e vapor a frio de mercúrio acoplado ao atomizador de filamento de tungstênio:  $V_1$  e  $V_2$  são válvulas solenóides de três vias e D representa o descarte. Linhas cheias e pontilhadas nas válvulas, ligada e desligada respectivamente.

Para a avaliação da eficiência de retenção dos hidretos de selênio e antimônio sobre o atomizador de filamento de tungstênio, fizeram-se experimentos com isótopos radioativos desses elementos ( $^{75}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Sb}$ ). Para isso, utilizou-se um sistema em batelada, cujo acoplamento com o filamento é mostrado na Figura 4.

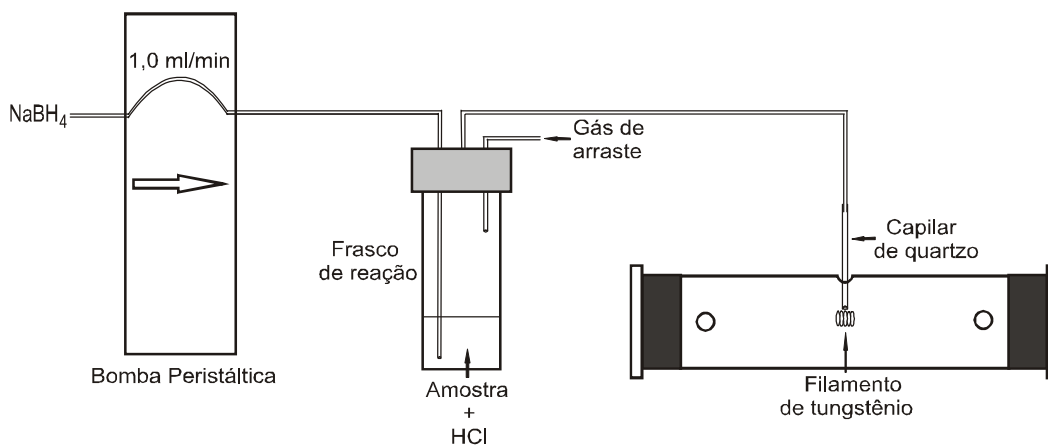


FIGURA 4: Sistema acoplado ao filamento de tungstênio para geração de hidretos de isótopos radioativos.

O forno com filamento de tungstênio constituiu-se de um tubo de vidro borossilicato com 70 mm de comprimento (90 mm com as janelas de quartzo) e 16 mm de diâmetro interno (20 mm de diâmetro externo), janelas de quartzo nas

laterais, duas aberturas simétricas que permitem a entrada do gás de purga e orifício superior que permite a introdução da amostra, do capilar de quartzo e a expulsão dos gases, como representado na Figura 5. O filamento de tungstênio foi fixado em eletrodos de cobre e acoplado a um adaptador de politetrafluoretileno.

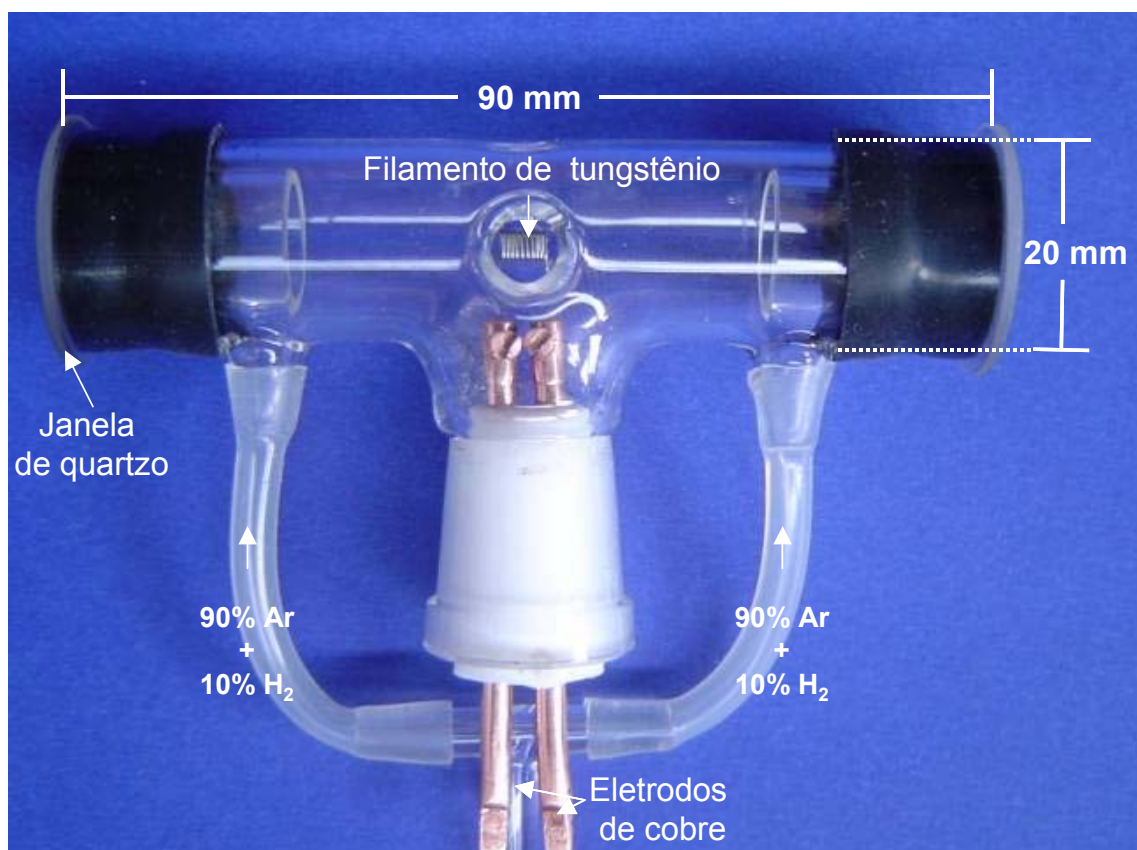


FIGURA 5. Forno com filamento de tungstênio

O aquecimento do filamento de tungstênio (Osram 150 W) foi feito com uma fonte de controle de tensão (ANACOM Científica, São Bernardo do Campo), que possibilita a programação de 10 etapas de aquecimento, com seleção de tensão de 0,02 a 15 V com incrementos de 0,01 V, e duração mínima de 1 s em cada etapa. Para posicionar automaticamente o capilar de quartzo sobre o atomizador de filamento de tungstênio na etapa de coleta das espécies voláteis, inicialmente utilizou-se o próprio braço do autoamostrador do espectrômetro de absorção atômica. Nas etapas finais, esse posicionamento foi feito por um dispositivo especialmente desenvolvido durante a realização desta tese, com a finalidade de aumentar a frequência analítica do método proposto. O acoplamento desse dispositivo ao atomizador de filamento de tungstênio pode ser visualizado na

Figura 6. Ele é controlado pelo próprio programa utilizado para gerenciar as válvulas do sistema de fluxo contínuo mostradas na Figura 3.

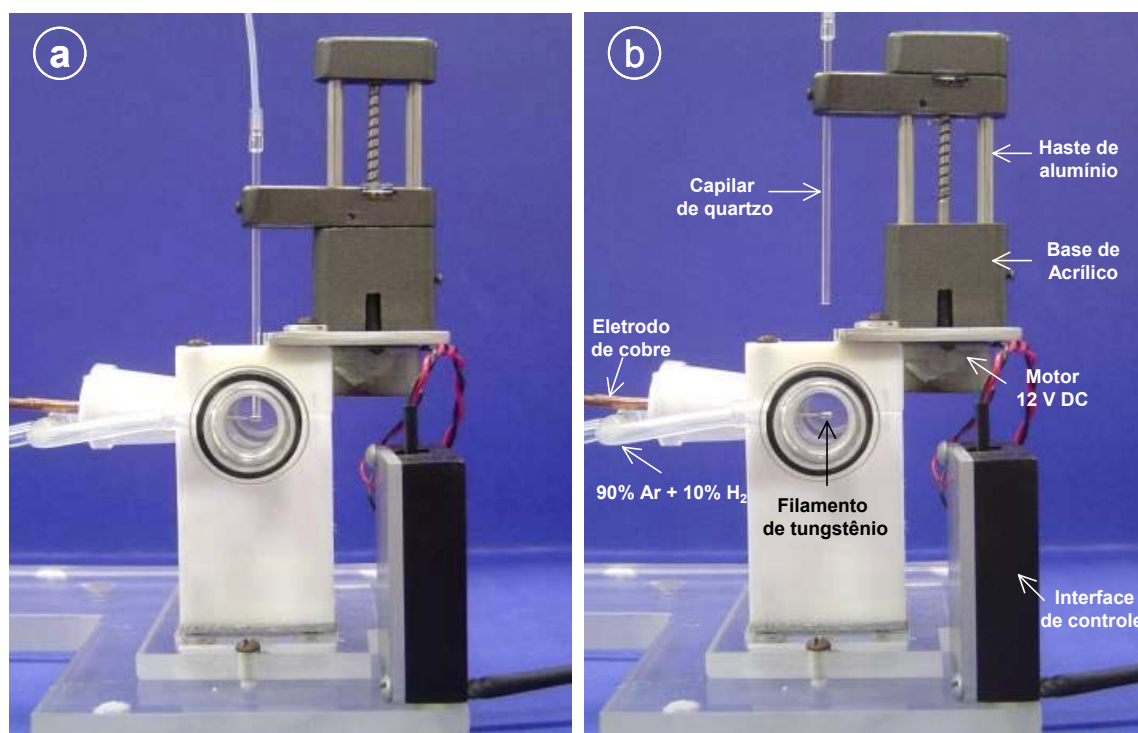


FIGURA 6. Dispositivo para posicionamento automático do capilar de quartzo sobre atomizador de filamento de tungstênio. (a) Posição de aprisionamento; (b) Posição de atomização.

A interface de controle mencionada na Figura 6 foi montada neste laboratório com a finalidade de inverter a polarização e, conseqüentemente, o sentido de rotação do motor, facilitando o posicionamento do capilar nas etapas de coleta e atomização das espécies. A interface de controle consistiu em um circuito comutador (Figura 7) com quatro resistores de 1 k $\Omega$  e quatro transistores PNP BC557, que foi ligado à uma outra interface já existente no laboratório e que era comumente usada para controlar o acionamento das válvulas solenóides do sistema de fluxo contínuo mostrado na Figura 3.

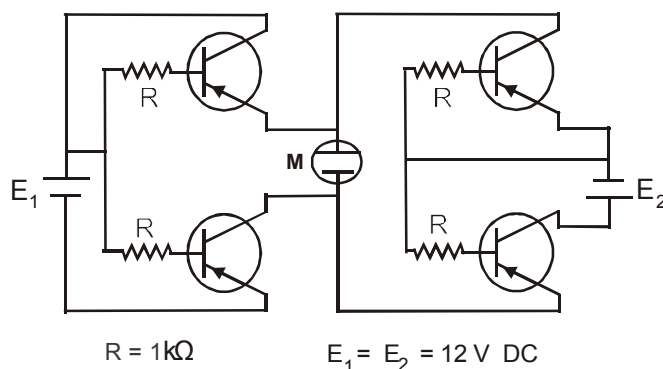


FIGURA 7. Circuito elétrico da interface de controle do motor de posicionamento do capilar de quartzo.

### 3.2 – Reagentes, Soluções de Referência e Amostras

Em todo trabalho utilizou-se água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 M $\Omega$  cm) obtida por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Ácidos nítrico e clorídrico (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) foram purificados empregando destiladores *subboiling* de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha). Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno (Nalgene<sup>®</sup>).

#### Soluções estoque e de referência:

As soluções estoque foram preparadas a partir de reagentes Merck de grau analítico.

- **1000 mg L<sup>-1</sup> Se(IV):** 0,3331g de Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O foram dissolvidos em 100 mL de 2,4 mol L<sup>-1</sup> HCl.

- **1000 mg L<sup>-1</sup> As(III):** 0,1320g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram dissolvidos em 2,0 mL de NaOH 20% (m/v). Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL de solução 5,0 mol L<sup>-1</sup> HCl para a neutralização da solução de hidróxido e, posteriormente, completou-se o volume a 100 mL com 2,4 mol L<sup>-1</sup> HCl.

- **1000 mg L<sup>-1</sup> As(V):** Reagente Tritisol<sup>®</sup> Merck de As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contendo 1,000 ± 0,002g As em água foi transferido para balão volumétrico de 1000 mL e o volume completado com água desionizada do sistema Milli-Q.

- **1000 mg L<sup>-1</sup> Sb(III)**: 0,1874g de SbCl<sub>3</sub> foram dissolvidos em 100 mL de 2,4 mol L<sup>-1</sup> HCl.

A partir dessas soluções foram feitas diluições apropriadas para o estudo das variáveis:

- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> Se(IV) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl
- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> Se(IV) em 3,6 mol L<sup>-1</sup> HCl
- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl
- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> As(V) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl
- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> Sb(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl
- 0 a 10,0 µg L<sup>-1</sup> Hg(II) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl

Volumes exatos de ar saturado com vapor de mercúrio metálico foram utilizados para a avaliação da retenção desse elemento sobre o filamento de tungstênio e para a obtenção da curva analítica de calibração. O padrão de vapor de mercúrio saturado em ar foi produzido no interior de um frasco de três vias (Figura 8) com capacidade aproximada de 250 mL, contendo 40 mL de mercúrio metálico de grau analítico. Um tubo capilar fixado em uma das vias permitiu que a pressão interna fosse mantida constante e igual à atmosférica. As outras duas vias foram usadas para a fixação de um termômetro e para a retirada do vapor de mercúrio. Com auxílio de uma seringa, retirou-se um volume de vapor de mercúrio saturado em ar e injetou-se no comutador preenchendo a alça de amostragem. A massa de mercúrio por volume de ar no ponto de saturação foi calculada pela Lei dos Gases Ideais<sup>85</sup>. Baseando-se em valores de massa de mercúrio por volume de ar saturado publicados por Long et al.<sup>86</sup> calculou-se a massa de mercúrio utilizada nos experimentos. A Tabela 2 mostra os valores calculados da concentração de vapor de mercúrio por volume de ar na faixa de 10 a 30 °C<sup>86</sup>.

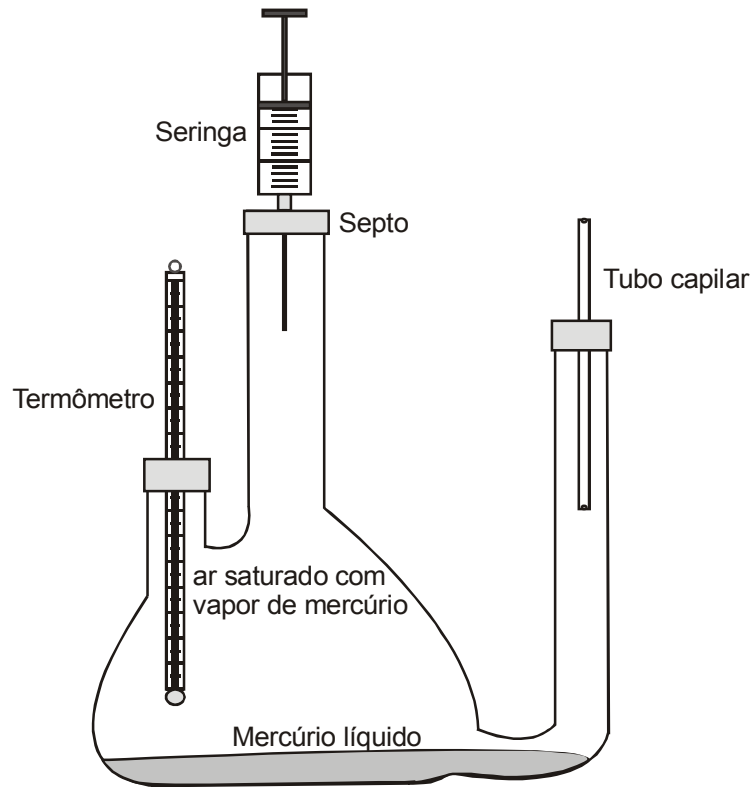


FIGURA 8: Frasco de três vias contendo mercúrio metálico para a obtenção do ar saturado com vapor de mercúrio.

TABELA 2: Concentração de mercúrio no ar saturado com vapor de mercúrio a diferentes temperaturas sob pressão atmosférica<sup>86</sup>

Temperatura (°C)	Mercúrio (ng mL <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Mercúrio (ng mL <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Mercúrio (ng mL <sup>-1</sup> )
10,0	5,57	17,0	10,25	24,0	18,32
10,5	5,82	17,5	10,69	24,5	19,07
11,0	6,09	18,0	11,15	25,0	19,86
11,5	6,36	18,5	11,63	25,5	20,67
12,0	6,65	19,0	12,13	26,0	21,52
12,5	6,95	19,5	12,65	26,5	22,39
13,0	7,26	20,0	13,19	27,0	23,30
13,5	7,58	20,5	13,75	27,5	24,24
14,0	7,92	21,0	14,33	28,0	25,22
14,5	8,27	21,5	14,93	28,5	26,23
15,0	8,63	22,0	15,56	29,0	27,28
15,5	9,01	22,5	16,21	29,5	28,36
16,0	9,41	23,0	16,82	30,0	129,49
16,5	9,82	23,5	17,59		

### Solução de L-cisteína

- Massas apropriadas de L-cisteína Merck 96% foram adicionadas às soluções de referência e às amostras de água contendo arsênio.

### Solução redutora para geração de hidretos e de vapor a frio de mercúrio:

As soluções de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$  96,0% de pureza) estabilizada em meio de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  99% mínimo) foram preparadas diariamente ou quinzenalmente, quando mantidas congeladas, a partir de reagentes Merck.

### Soluções de potenciais íons interferentes:

Soluções dos elementos que podem interferir na formação dos hidretos foram preparadas contendo até  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada concomitante ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) em  $2,4 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$ , a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Johnson & Matthey);  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CdO}$  (Merck);  $\text{Cu}$  e  $\text{Co}$  (titrisol, Merck).

### Soluções para revestimento do filamento:

Solução estoque  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Rh:  $0,3767 \text{ g}$  de  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  99,995% da Alfa Aesar® foram dissolvidos em  $100 \text{ mL}$  de  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$ .

Solução estoque da Alfa Aesar®  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Ru ( $\text{RuCl}_3$ ) em  $2,4 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$

Solução estoque da Alfa Aesar®  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$  Ir ( $\text{IrCl}_3$ ) em  $2,4 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$

Solução estoque Titrisol® Merck  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Au em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$ .

### Amostras

Foram utilizadas as seguintes amostras de materiais de referência certificados para a determinação de selênio: A-13 Animal Blood da International Atomic Energy Agency (IAEA), SRM 1577b Bovine Liver do National Institute of Standards and Technology (NIST), RM 8414 Bovine Muscle Powder da Agriculture and Agri-Food (Canadá), 1577a Bovine Liver da National Bureau of Standards (NBS), SRM 1640 Trace Elements in Natural water do NIST e Trace Metals in Drinking water da High-Purity Standards (HPS).



### 3.3 – Procedimento Experimental

#### 3.3.1 – Revestimento do filamento de tungstênio com modificadores químicos

Para o revestimento térmico da superfície do atomizador foram adicionadas alíquotas de 30  $\mu\text{L}$  da solução estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  dos modificadores Rh, Ir ou Ru e, após cada adição, foi aplicado o programa de aquecimento mostrado na Tabela 3.

TABELA 3. Programa de aquecimento utilizado para o revestimento do filamento de tungstênio

ddp (V)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (s)
0,4	120	120
1,3	1100	15
5,0	1950	10

No revestimento com ouro, fez-se a eletrodeposição a potencial não controlado, sendo utilizado um tubo de platina com 1,2 mm de diâmetro externo como contra eletrodo e filamento de tungstênio como eletrodo de trabalho (Figura 9). Utilizou-se 500  $\mu\text{L}$  de uma solução de  $\text{AuCl}_3$  contendo 300  $\mu\text{g Au}$  e aplicou-se uma diferença de potencial de 5,0 V durante 360s.

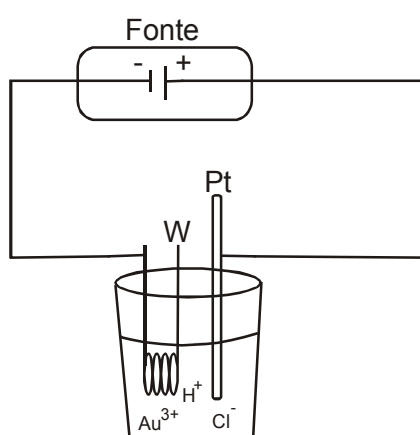


FIGURA 9. Esquema da célula eletrolítica para revestimento do filamento de tungstênio (W) com Au.

Pt = contra-eletrodo de platina

### 3.3.2 – Preparo das amostras

No preparo das amostras de materiais biológicos para determinação de selênio utilizou-se o seguinte procedimento: **(a)** Transferiu-se 250,0 mg das amostras A-13 e RM-8414, e 100 mg das amostras SRM-1517a e SRM-1517b para os frascos de digestão; **(b)** Adicionou-se 4 mL de HNO<sub>3</sub> 20% v/v e 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v à cada frasco de amostra; **(c)** Os frascos foram fechados e colocados no rotor, conforme recomendações do fabricante; **(d)** Iniciou-se a digestão conforme o programa mostrado na Tabela 4:

TABELA 4: Programa do forno de microondas para digestão de materiais biológicos

Etapa	Temperatura / °C	Potência / W	Tempo / min
1	160	550	3,0
2	160	0	0,5
3	180	700	5,0
4	230	1000	15,0

**(e)** Transferiram-se os digeridos após a pré-redução do Se(VI) para balões volumétricos de 25 mL e completou-se o volume.

A pré-redução de Se(VI) para Se(IV) nos digeridos dos materiais biológicos e nas águas foi feita adicionando-se HCl concentrado na proporção de 30% v/v. A mistura foi aquecida a 90 °C durante 30 min em sistema aberto para amostras de água, e por 5 min a 150 °C em sistema fechado no forno do microondas para as amostras de materiais biológicos.

Para determinação de arsênio e antimônio foram utilizadas amostras de água do rio Piracicaba coletadas em frascos de polietileno acidificadas com HCl concentrado a pH próximo de 1,2 para evitar a adsorção do analito na parede do frasco e desenvolvimento de microorganismos. Essas amostras foram filtradas através de membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e mantidas à aproximadamente 4 °C até o momento da análise. Para a determinação seletiva das espécies inorgânicas de arsênio, foram adicionadas às amostras quantidades apropriadas de ácido clorídrico. Utilizou-se também, o material de referência certificado *Trace Metals in Drinking Water* da High-Purity Standards (HPS).

A pré-redução de As(V) para As(III) nas amostras de águas e nas soluções de referências foi feita com massas apropriadas de L-cisteína.

O material plástico e a vidraria foram descontaminados, imergindo-os em banho 20% v/v HNO<sub>3</sub> por 24 h, sendo posteriormente lavados 3 vezes com água desionizada e 2 vezes com água Milli-Q. O material foi seco em capela de fluxo laminar, instalada em sala limpa equipada com 8 filtros HEPA de 60x60 cm posicionados no forro, através dos quais é forçado ar filtrado com vazão total de 6000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. A sala possui um transdutor de pressão que garante pressão positiva no seu interior, impedindo a contaminação pelo ar externo não filtrado.

### 3.3.3 – Obtenção de curvas de temperatura de pirólise

As curvas de temperatura de pirólise foram obtidas a partir da injeção direta de soluções contendo 300 µg L<sup>-1</sup> Se(IV), 300 µg L<sup>-1</sup> As(III) ou 300 µg L<sup>-1</sup> Sb(III) em 0,036 mol L<sup>-1</sup> HCl. Após a introdução de 10 µL das soluções de referência sobre o atomizador de filamento de tungstênio, sem modificador químico ou revestido com 200 µg Rh, Ir ou Ru aplicaram-se os programas de aquecimento apresentados na Tabela 5. Inicialmente, utilizou-se apenas a seqüência mostrada no programa sem modificador para obtenção das curvas de temperatura de pirólise com o filamento revestido ou não. Posteriormente, apenas a seqüência mostrada no programa com modificador foi adotada. Para obtenção das curvas de temperatura de pirólise fixou-se a temperatura de atomização em 2200 °C.

TABELA 5. Programas de aquecimento do filamento de tungstênio para obtenção de curvas de temperatura de pirólise

Etapa	Voltagem (V) [ Temperatura (°C)] / Tempo (s)		Vazão do gás de proteção (L min <sup>-1</sup> )
	Sem modificador	Com modificador	
Secagem	0,50 [120] / 15	0,70 [120] / 5	0,90
	0,40 [120] / 30	0,60 [120] / 20	
	0,30 [120] / 10	0,50 [120] / 10	
Pirólise	X [ Y ] / 5	X [ Y ] / 5	0,90
Atomização	7,0 [2200] / 1	7,0 [2200] / 1	0,90

X = 0,30 – 4,1 V; Y = 280 – 1790 °C

### 3.3.4 – Acoplamento sistema de fluxo contínuo para geração de hidretos e vapor a frio de mercúrio – filamento de tungstênio

Um programa escrito em linguagem Visual Basic foi utilizado para o controle do sistema de fluxo contínuo constituído de duas válvulas solenóides de três vias, para o controle do motor de posicionamento do capilar e para o controle simultâneo da fonte de aquecimento do filamento de tungstênio. Esse programa foi instalado no mesmo microcomputador utilizado para o controle da fonte de aquecimento, tendo duas portas paralelas de saída para impressora. O temporizador, que sincroniza o início do processo, é ativado pela tecla de inicialização (START GTA) do forno de grafite do espectrômetro. A fonte de aquecimento do filamento de tungstênio e o amostrador automático do espectrômetro foram ligados a uma das portas paralelas. A segunda porta foi utilizada para o acionamento das válvulas solenóides e do motor de posicionamento do capilar de quartzo. O contato elétrico do motor de posicionamento usado para movimento de descida do capilar para a posição de aprisionamento dos hidretos, foi conectado aos terminais que controlam a válvula V<sub>3</sub>. O contato elétrico responsável pelo movimento de subida do capilar para a posição de descanso (repouso e atomização) foi conectado aos terminais que controlam a válvula V<sub>4</sub>. A Figura 10 mostra uma janela do programa com os principais comandos.



FIGURA 10. Janela do programa de controle da fonte e das válvulas solenóides

### 3.3.5 – Ciclo analítico de aprisionamento - concentração e atomização

O ciclo analítico completo é composto de uma fase de coleta (aprisionamento) do hidreto ou vapor de mercúrio sobre filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos e outra de atomização das espécies que foram retidas. O programa de aquecimento detalhado, com a temperatura em graus Celsius e o tempo de coleta em segundos, é mostrado na Tabela 6.

TABELA 6. Parâmetros operacionais e seqüência analítica para geração, aprisionamento e atomização de espécies voláteis sobre filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos [D: desligado(a), L: ligado(a)]

Etapa	Válvula (V <sub>1</sub> )	Válvula (V <sub>2</sub> )	Motor	Amostrador automático	Tempo (s)		Temperatura do filamento (°C)
					Motor	Amostrador automático	
Aprisionamento	D	D	L	L	1	18	T <sub>x</sub>
	L	L	D	D	30	30	T <sub>x</sub>
	D	D	D	D	10	10	T <sub>x</sub>
	D	D	L	L	1	18	T <sub>x</sub>
	D	D	D	D	5	5	1000
Atomização	D	D	D	D	1	1	2200

T<sub>x</sub> = 25 – 1100 °C

Na etapa de aprisionamento, o braço do amostrador contendo o capilar de quartzo move-se para o forno com o filamento de tungstênio, permanecendo posicionado a uma distância de 0,5 mm da superfície superior do atomizador. O braço do amostrador move-se ao se pressionar o botão "align sampler" na estação de controle de dados DS-15 do espectrômetro Varian Spectra AA40. Posteriormente, o aquecimento do filamento é iniciado e a bomba peristáltica e as válvula V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub> ligadas. Os hidretos ou o vapor de mercúrio gerados são transportados para a superfície do atomizador por um fluxo de argônio. Após a etapa de aprisionamento e transporte das espécies voláteis, o botão "align sampler" era pressionado novamente para que o braço do amostrador retornasse para a posição de descanso. Logo, pressionava-se o botão "START GTA" para começar simultaneamente o programa

de aquecimento do filamento de tungstênio para a etapa de atomização e do forno de grafite GTA-96, para que os sinais transientes pudessem ser visualizados na unidade de controle. Este procedimento foi utilizado nos primeiros 2 anos de execução desta tese.

Alternativamente ao uso do amostrador, desenvolveu-se um dispositivo para posicionar o capilar de quartzo sobre o filamento de tungstênio (Figura 6). O posicionamento e a retirada do capilar da posição de coleta é cerca de 20 vezes mais rápido que aquele usando braço do amostrador, o que proporcionou maior taxa de amostragem (de 30 para 70 determinações  $h^{-1}$ ). Neste caso, pressionava-se o botão “START GTA” para que toda a seqüência mostrada na Tabela 6 fosse executada sem a necessidade de se pressionar duas vezes o botão “align sampler” para posicionar e retirar o capilar da posição de coleta.

### 3.3.5.1 – Avaliação da eficiência de retenção com isótopos radioativos

Para avaliar a eficiência de retenção de estibina e hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru utilizaram-se os radioisótopos  $^{75}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Sb}$  e sistema de batelada mostrado na Figura 4. Em cinco diferentes frascos de vidro com capacidade máxima de 9,0 mL foram adicionados 1,24 ng  $^{75}\text{Se}$  (atividade específica 1,15 kBq  $\text{ng}^{-1}$  Se) ou 1,0 ng  $^{125}\text{Sb}$  (atividade específica 1,5 kBq  $\text{ng}^{-1}$  Sb) dissolvidos em 0,50 mL de 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl. Cinco diferentes filamentos de tungstênio foram revestidos com 200  $\mu\text{g}$  Rh, Ir ou Ru. Posteriormente, efetuou-se a contagem do decaimento radioativo tanto nos filamentos revestidos quanto nos frascos contendo soluções das espécies radioativas e 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl (branco).

Em seguida, em um frasco por vez foi colocada uma tampa de plástico contendo três orifícios com tubos de PTFE, que possibilitaram as entradas da solução redutora, do gás de arraste e a saída dos hidretos. Com auxílio de uma bomba peristáltica, 1,0 mL de solução 0,5% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,4% m/v KOH fluindo a 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$  foi adicionada a cada frasco de reação. Os hidretos gerados foram transportados para o atomizador de filamento de tungstênio pré-aquecido (400 °C quando revestido com Rh e Ir e a 520 °C revestido com Ru) por 70 mL  $\text{min}^{-1}$  Ar (selênio) e 50 mL  $\text{min}^{-1}$  Ar (antimônio). Após a geração e aprisionamento do hidreto fez-se novamente a contagem do decaimento radioativo nos filamentos e nos

frascos. No cálculo da eficiência de retenção considerou-se as eficiências da geração e do transporte para a superfície do filamento de tungstênio que são medidas diretas das contagens antes e depois da geração dos hidretos. As perdas durante o transporte foram consideradas desprezíveis, ou seja, a eficiência no transporte próxima de 100%. A Tabela 7 mostra as fórmulas usadas para calcular as eficiências, sendo utilizados valores líquidos (já descontados o branco).

TABELA 7. Fórmulas usadas nas avaliações das eficiências de geração e retenção de hidretos de selênio e antimônio sobre filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos em estudos com radioisótopos

Medidas das taxas de contagem					
Frasco		Filamento		Eficiência(%)	
Inicial	Final	Inicial	Final	Geração	Aprisionamento
A	B	C	D	$100(A - B) / A$	$100(D - C) / (A - B)$

### 3.3.5.2 – Avaliação da eficiência de retenção com medidas de absorção atômica

A avaliação da eficiência de retenção dos hidretos sobre filamento de tungstênio foi feita também com medidas de absorção atômica. Neste caso, comparam-se os sinais de absorção atômica obtidos com a injeção de 10 µL de solução 300 µg L<sup>-1</sup> Se, 300 µg L<sup>-1</sup> Sb ou 300 µg L<sup>-1</sup> As com os sinais obtidos com o analito retido na forma de hidreto, após a geração no sistema de fluxo da Figura 3 com 2,0 µg L<sup>-1</sup> Se, 2,0 µg L<sup>-1</sup> Sb ou 2,0 µg L<sup>-1</sup> As fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup> durante 30 s. Considerou-se que toda a massa do analito foi convertida em hidreto e eficientemente transportada para o filamento de tungstênio. De forma ilustrativa, são mostrados na Figura 11 os sinais de absorbância obtidos para o selênio em filamento revestido com Rh nos modos descritos acima.

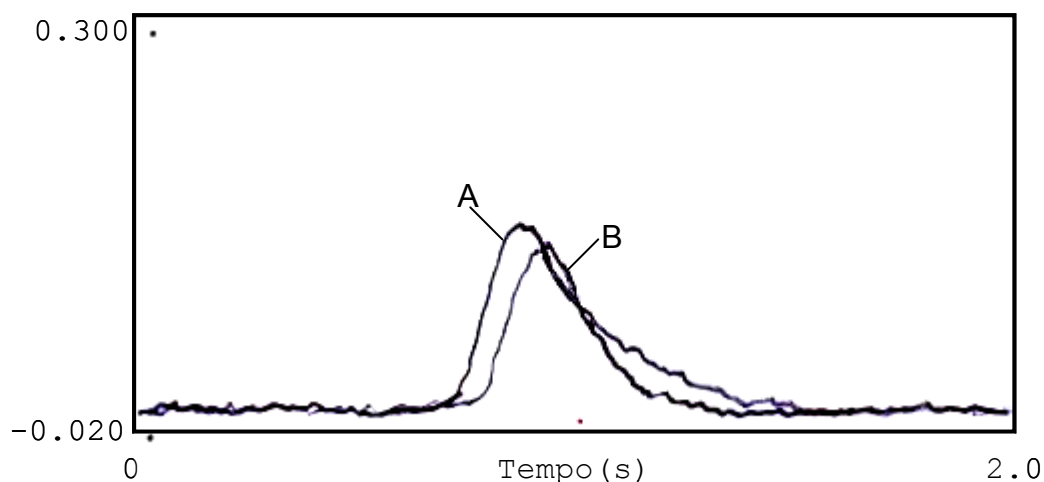


FIGURA 11. Sinais de absorvância com filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh: A) Injeção direta 3,0 ng Se; B) Aprisionamento de 3,0 ng Se. Hidreto gerado no sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,10% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ . Tempo de aprisionamento; 30 s; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$

### 3.3.5.3 – Características analíticas

O limite de detecção (LD) foi calculado empregando-se a equação:

$$\text{LD} = 3S_B / a$$

onde “ $S_B$ ” é o desvio padrão das medidas do branco ( $n = 10$ ) e “ $a$ ” é o coeficiente angular da curva analítica de calibração, para uma função do tipo  $y = ax$ . Utilizou-se como “branco” uma solução 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3 mL  $\text{min}^{-1}$  no sistema da Figura 3, coletando-se o respectivo hidreto ( $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{AsH}_3$  ou  $\text{SbH}_3$ ) no filamento modificado com Rh, Ru ou Ir e atomizando-se nas condições de máxima sensibilidade.

O fator de enriquecimento a razão entre as concentrações das soluções-padrão de cada analito,  $c_{id}/c_{HG}$ , utilizadas para introdução direta ( $c_{id}$ ) e no sistema de geração de hidretos ( $c_{HG}$ ), que apresentasse a mesma absorvância. Na prática, basta comparar os coeficientes angulares das curvas analíticas de



calibração obtidas. No presente trabalho, os fatores de enriquecimento foram calculados a partir de soluções-padrão fluindo a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  durante 30 s na geração de hidretos, com os sinais obtidos pela injeção direta de  $10 \mu\text{l}$  de cada analito.

As absorbâncias foram medidas em altura de pico, obtidos pelo aprisionamento dos hidretos gerados a partir de soluções contendo  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito e pela injeção direta de  $10 \mu\text{L}$  de soluções contendo até  $600 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito.

## **4 - Resultados e Discussão**

### **4.1 - Emprego de Rh, Ru e Ir como modificadores químicos permanentes em filamento de tungstênio para aprisionamento de hidreto de selênio e antimônio em sistemas de fluxo contínuo**

Inicialmente foram traçadas curvas de temperatura de pirólise para selênio e antimônio, baseando-se na injeção de  $10 \mu\text{L}$  de solução de referência, contendo  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada um dos analitos sobre superfície do filamento de tungstênio, sem modificador, ou revestido com  $200 \mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru, utilizando-se o programa de aquecimento mostrado na Tabela 5.

Para o selênio observou-se estabilidade térmica até  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , no filamento sem revestimento, porém foi observada uma estabilização térmica até aproximadamente  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$  para os modificadores Rh e Ir e até  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  para o Ru, (Figura 12). Observou-se que as sensibilidades foram melhores quando o selênio foi atomizado a partir de filamento revestido com Rh e Ir, em comparação com o Ru. No caso do antimônio (Figura 13), observou-se uma estabilização térmica até cerca de  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  sem o uso de modificador,  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  para Rh e Ru, e  $1530 \text{ }^\circ\text{C}$  para o Ir, observando-se, também um pequeno aumento na sensibilidade quando do uso de Ir e Ru comparados ao Rh. Esse estudo indicou que existe uma interação natural do antimônio com a superfície do atomizador de filamento de tungstênio, e que a mesma não ocorre para o selênio.

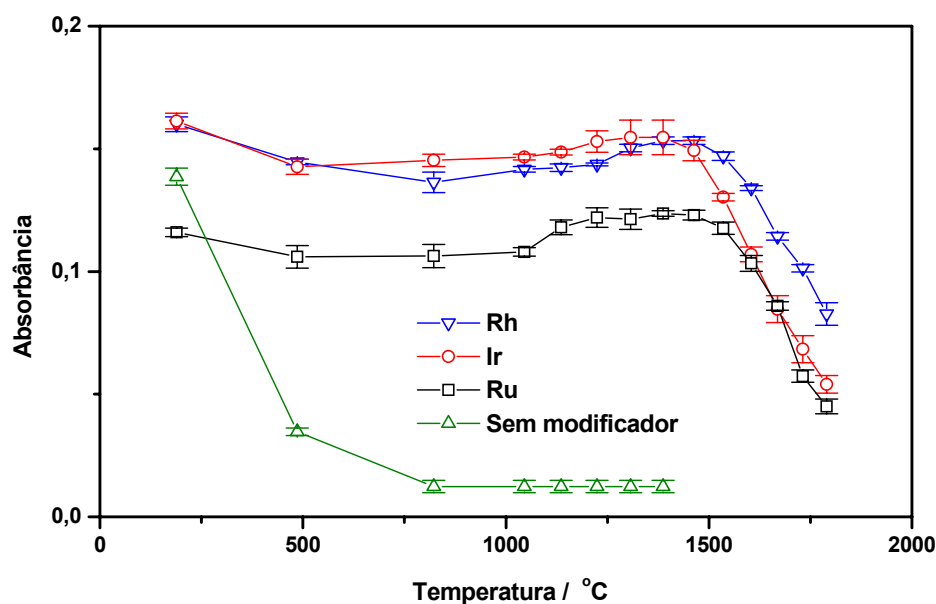


FIGURA 12. Curvas de temperatura de pirólise para 3,0 ng Se(IV). 10  $\mu$ L de solução referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio previamente revestido ou não com 200  $\mu$ g de Rh, Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200 °C.

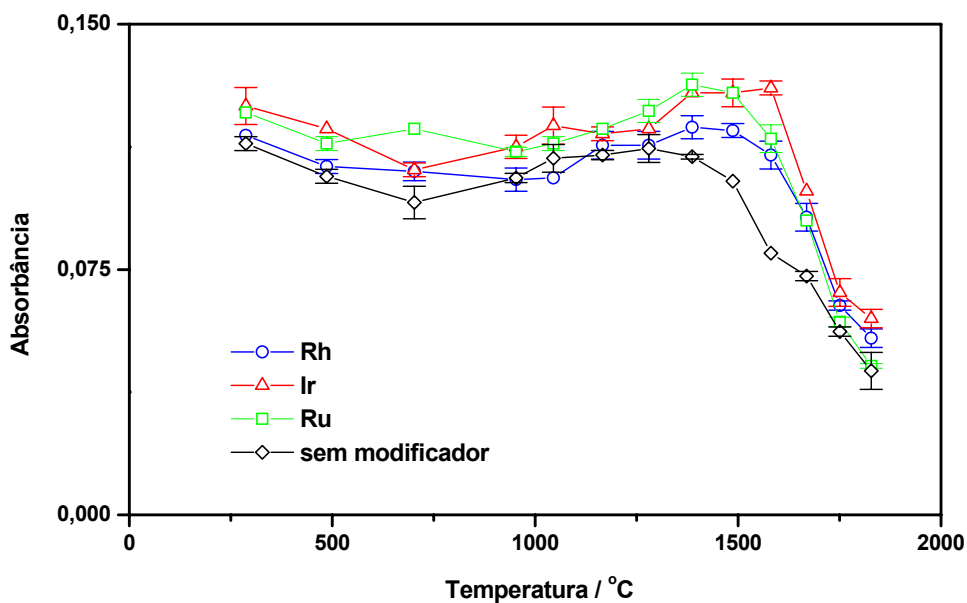


FIGURA 13. Curvas de temperatura de pirólise para 3,0 ng de Sb(III). 10  $\mu$ L de solução referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio sem modificador ou revestido com 200  $\mu$ g de Rh, Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200 °C.

#### 4.1.1 - Estudo das variáveis para a geração de hidreto de selênio

Os estudos das variáveis para a geração de hidreto de selênio, como a concentração da solução redutora de tetraidroborato de sódio, vazão da amostra e da solução redutora, concentração ácida da solução de referência, comprimento da bobina de reação, tempo de aprisionamento-concentração, foram feitos utilizando-se Rh como modificador químico. Preliminarmente, estudou-se os efeitos da temperatura do filamento no aprisionamento do hidreto e da vazão do gás de arraste, revestindo-se o filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh reduzido termicamente sobre a superfície do atomizador e elegendo-se a concentração da solução redutora tomando-se por base o trabalho de Barbosa et al.<sup>69</sup>. Os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figura 14 e 15.

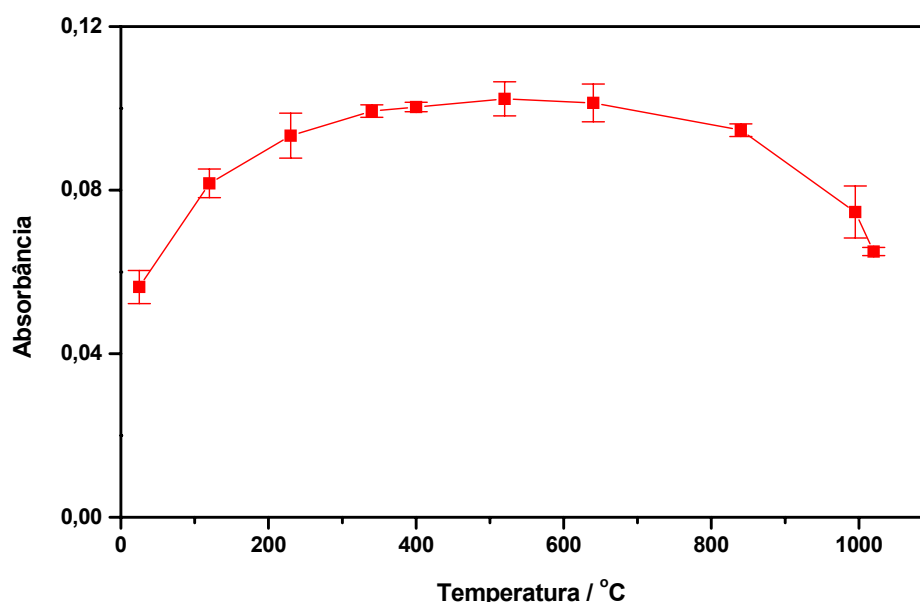


FIGURA 14. Efeito da temperatura do filamento de tungstênio no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado no sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,3% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% (m/v) NaOH fluindo a 1,9  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .

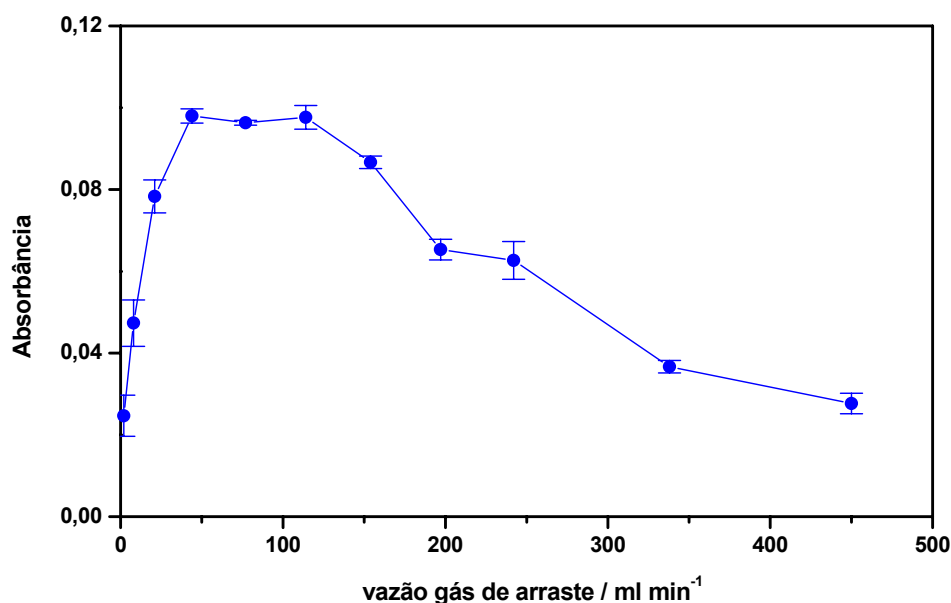


FIGURA 15. Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400 °C. Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com o sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,3% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% (m/v) NaOH fluindo a 1,9 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Observou-se menor eficiência no aprisionamento do hidreto de selênio para vazões do gás de arraste inferiores a 45 mL  $\text{min}^{-1}$  e superiores a 110 mL  $\text{min}^{-1}$ . Optou-se, então, por uma vazão intermediária de 77 mL  $\text{min}^{-1}$  para os estudos posteriores. Máxima eficiência de aprisionamento foi observada quando a temperatura do filamento de tungstênio ficou entre 250 °C e 850 °C, selecionando-se 400 °C para o estudo das outras variáveis. Verificou-se, também (Figura 16), que com o aumento do tempo de aprisionamento de 30 s para 210 s houve um aumento pronunciado na absorbância em mais de 400%, devido ao aumento da quantidade de hidreto de selênio que foi gerada e concentrada na superfície do atomizador, em função do maior tempo de bombeamento da solução de referência [2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV)]. No entanto, no intervalo entre 240 e 300 s de aprisionamento, observou-se apenas um aumento de 5% do sinal, indicando uma aparente saturação da superfície do atomizador. No entanto, a grande maioria dos estudos realizados foi feita utilizando-se um tempo de aprisionamento de 30 s buscando-se maior frequência analítica.

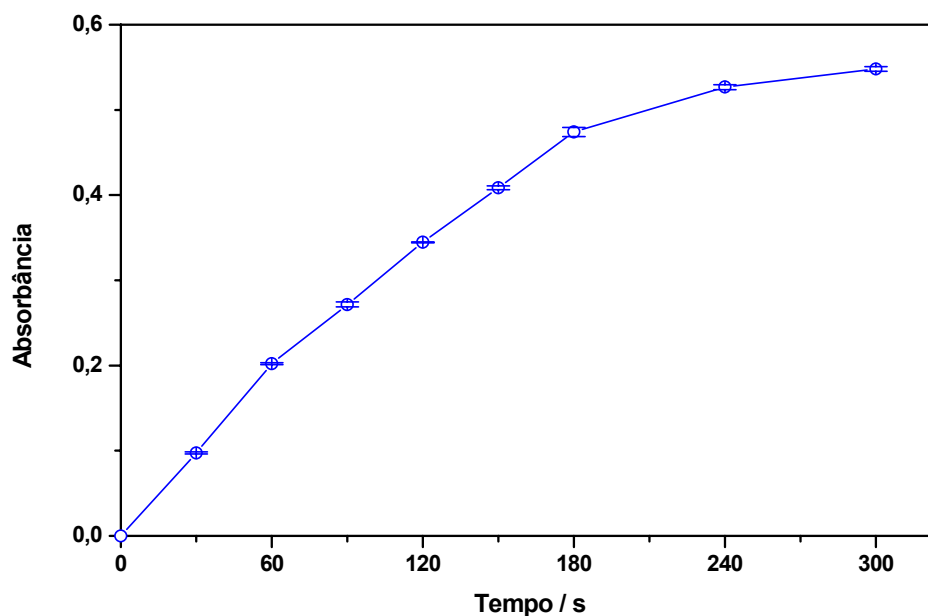


FIGURA 16. Efeito do tempo de aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 2,5  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,05% m/v NaOH fluindo a 1,9  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .

No estudo da influência da vazão da amostra na formação do hidreto de selênio, manteve-se constante a razão entre a vazão da amostra e vazão do redutor e variou-se a vazão total da mistura. Na situação de menor vazão da mistura, a vazão da amostra constituída por solução de referência 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV), foi de 0,5  $\text{mL min}^{-1}$  com solução redutora fluindo a 0,2  $\text{mL min}^{-1}$ . Na situação de maior vazão da mistura, a vazão da amostra foi de 4,5  $\text{mL min}^{-1}$  e do redutor 3,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Observou-se uma melhora na sensibilidade, tanto com o aumento da vazão da amostra, quanto com a vazão da solução redutora, devido à maior formação de hidreto de selênio e, conseqüentemente, à maior massa aprisionada no filamento, semelhante ao que aconteceu com a variação do tempo de pré-concentração. Mesmo na condição de alta vazão da mistura, foi evidente a rápida formação do hidreto. Elegeram-se, então, as vazões de 2,2  $\text{mL min}^{-1}$  para a solução redutora e de 3,0  $\text{mL min}^{-1}$  para a amostra nos experimentos posteriores. No estudo do efeito do comprimento da bobina de reação verificou-se que, para bobinas variando de 5 cm a 50 cm de comprimento, não houve diferença significativa na eficiência da formação do hidreto de selênio, mostrando que, mesmo para percurso analítico curto (tempo

de residência  $\ll 1$  s) a reação entre o selênio e o hidrogênio nascente não é prejudicada devido a rápida velocidade de formação do hidreto. Fixou-se, então, o comprimento de 20 cm em estudos subseqüentes. Os resultados dos experimentos envolvendo a variação da concentração das soluções de tetraidroborato de sódio e de ácido clorídrico são mostrados nas Figura 17 e 18. Observa-se que concentrações de tetraidroborato de sódio a partir de 0,5% (m/v) foram suficientes para a completa reação de formação do hidreto, enquanto para soluções de ácido clorídrico essa situação foi alcançada para soluções a partir de  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ . Esses resultados foram obtidos para solução de referência de  $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Se(IV)}$ , mas deve-se ressaltar que, para sistemas de geração de hidretos, a concentração ácida mais elevada pode ajudar na eliminação das interferências<sup>4</sup> na fase líquida provocada pela presença, principalmente, de alguns metais de transição. Por outro lado, a concentração de tetraidroborato deve ser reduzida pelos mesmos motivos. Nesse sentido, na determinação de selênio nas amostras de materiais certificados foram utilizadas concentrações ácidas mais elevadas, como será mostrado oportunamente. Para os experimentos posteriores, elegeram-se soluções  $1,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  e  $0,6\% \text{ m/v NaBH}_4$  em  $0,2\% \text{ m/v NaOH}$  como sendo as mais apropriadas.

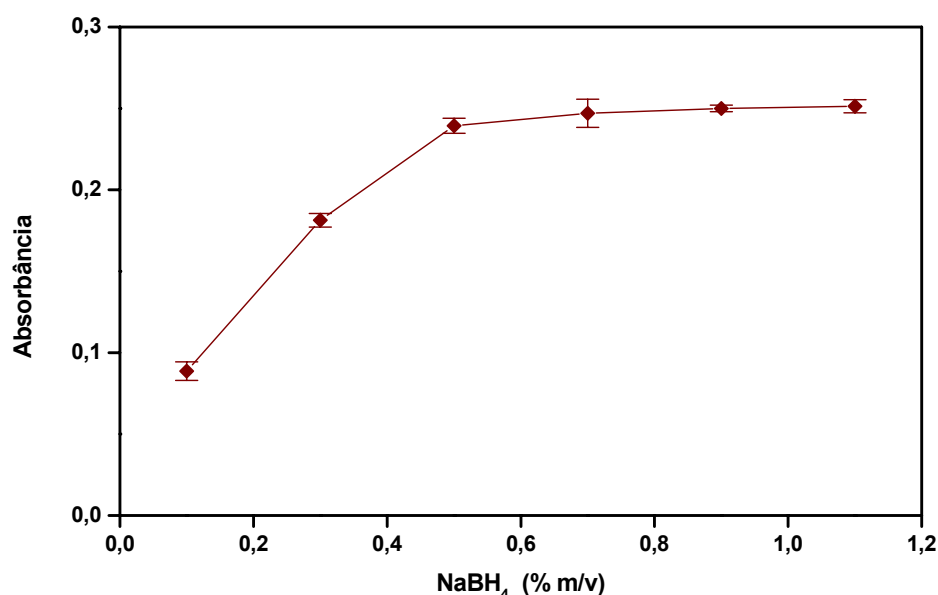


FIGURA 17. Efeito da concentração da solução redutora. Tempo de aprisionamento em filamento revestido com  $200 \text{ } \mu\text{g Rh}$ : 60 s; Temperatura de aprisionamento:  $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; Temperatura de atomização:  $2200 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3:  $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Se(IV)}$  em  $1,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  fluindo a  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  em  $0,1\% \text{ (m/v)}$   $\text{NaOH}$  fluindo a  $1,9 \text{ mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste:  $77 \text{ mL min}^{-1}$ .

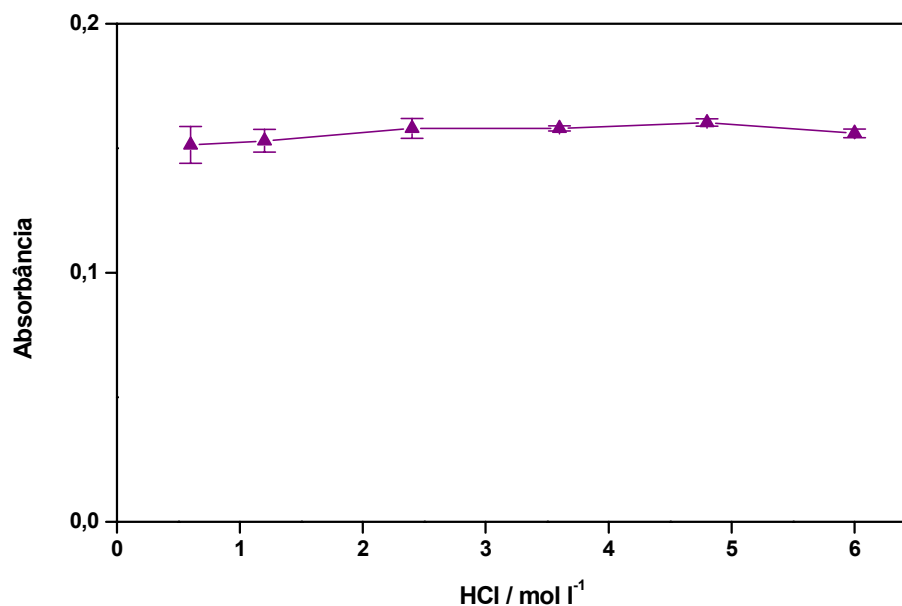


FIGURA 18. Efeito da concentração de ácido clorídrico. Tempo de aprisionamento em filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ . Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .

#### 4.1.2 - Comparação entre os modificadores Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de selênio sobre superfície de filamento de tungstênio

Para efeito de comparação da eficiência de retenção do hidreto de selênio entre os modificadores, fixou-se a temperatura de atomização em 2200  $^{\circ}\text{C}$ , e elegeram-se algumas condições consideradas apropriadas e/ou otimizadas no item 4.1.1 desta tese: solução 0,6% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,2% m/v NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ , solução de referência 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2  $\text{mol L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ , comprimento da bobina de reação igual a 20 cm e tempo de pré-concentração de 30 s. Avaliaram-se as variáveis consideradas importantes, cujos resultados são mostrados nas Figuras 19, 20 e 21, que dependem mais do sistema de retenção/atomização do que do próprio sistema de geração de hidretos: massa do modificador utilizada no revestimento do atomizador, temperatura da superfície do filamento de tungstênio na etapa de aprisionamento e vazão do gás de arraste.

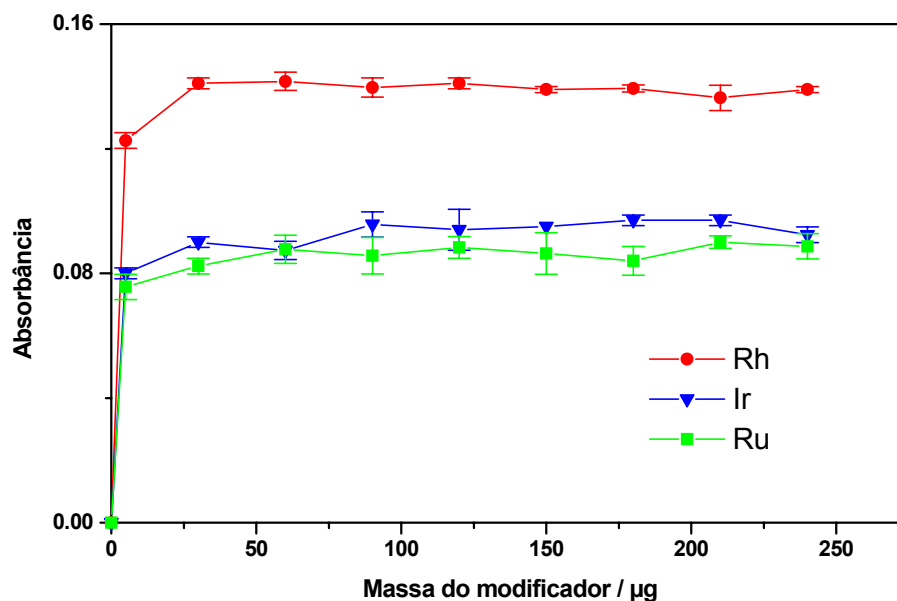


FIGURA 19. Efeito das massas de Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400 °C para Rh e Ir, 500 °C para Ru. Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 77  $\text{mL min}^{-1}$ .

Observou-se que o aprisionamento do hidreto de selênio deu-se para massas tão pequenas quanto 5  $\mu\text{g}$  dos modificadores estudados, sendo observada, também, uma maior eficiência quando do uso de ródio como modificador (Figura 19). O irídio e o rutênio apresentaram eficiências semelhantes no aprisionamento do referido hidreto. Na avaliação do efeito da temperatura da superfície do atomizador na etapa de aprisionamento (Figura 20) observou-se que o revestimento de irídio mostrou máxima eficiência na retenção do hidreto entre 150 e 1000 °C, enquanto para o ródio isso ocorreu entre 250 e 900 °C, e para rutênio entre 500 e 950 °C. Estudos feitos por Sturgeon et al.<sup>87, 88</sup>, com aprisionamento in situ em forno de grafite revestido, ou sem revestimento, demonstraram que os hidretos de selênio arsênio, antimônio, estanho, chumbo e bismuto são depositados sobre a superfície de grafite pré-aquecida via decomposição térmica. Quando a superfície do tubo de grafite (parede ou plataforma) era revestida com Pd, Pt ou Rh, verificava-se que a deposição se dava em temperaturas menores do que as temperaturas de decomposição dos hidretos, sugerindo-se que a deposição se dava via decomposição catalítica (quimiosorção) dos hidretos sobre os revestimentos com os metais nobres, mais especificamente com o Pd, pois esse metal possui alta



afinidade para adsorção de hidrogênio. Com base nessas informações, interpretou-se o aumento da eficiência de retenção do hidreto sobre filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ru, como uma combinação dos efeitos de quimiosorção e de decomposição térmica do hidreto de selênio, pois, inicialmente, tem-se apenas a quimiosorção sobre os respectivos revestimentos e, posteriormente, além da quimiosorção, tem-se a decomposição térmica do hidreto aumentando-se assim a eficiência. Por outro lado, com o revestimento feito com irídio, a decomposição térmica não melhorou os efeitos de quimiosorção. Com referência ao gás de arraste, dados da Figura 16 mostram que, para os modificadores irídio e rutênio, a máxima eficiência no aprisionamento do hidreto de selênio ocorreu para vazões entre 20 e 80 mL min<sup>-1</sup>, enquanto para o ródio essa eficiência foi observada para vazões entre 45 e 110 mL min<sup>-1</sup>, como anteriormente mencionado. Esses resultados foram interpretados como indicativos de que a interação do hidreto de selênio com o ródio é mais eficiente do que com o irídio ou o rutênio, o que é também confirmado pela queda mais pronunciada no sinal de absorbância, logo após os valores limites de vazão do gás de arraste. Além disso, a geometria do atomizador de filamento de tungstênio permite que parte do hidreto, que foi transportado, passe por entre suas espirais sem nenhuma interação, e essa passagem é maior à medida que a vazão do gás de arraste aumenta.

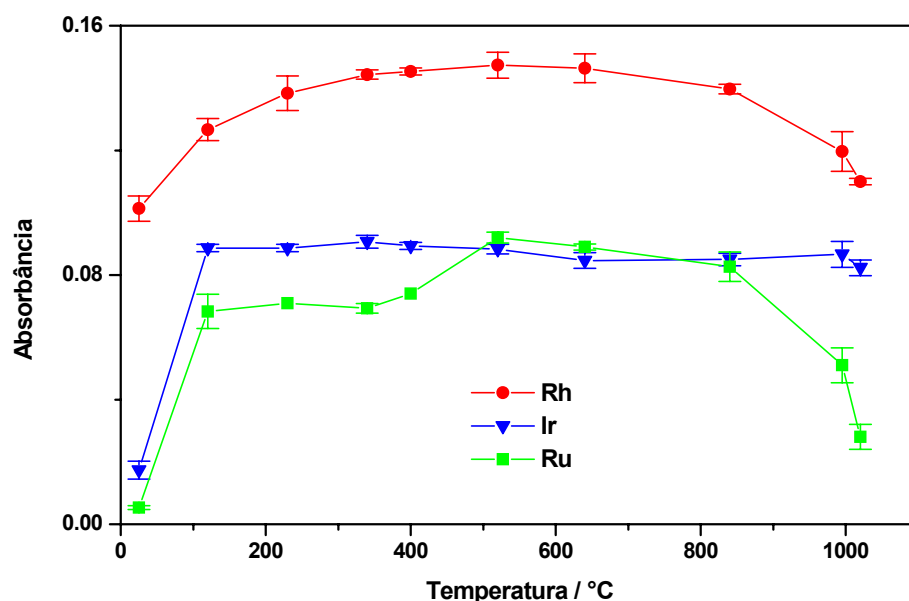


FIGURA 20. Efeito da temperatura da superfície do filamento de tungstênio revestido com 200 µg de Rh, Ir ou Ru no aprisionamento de hidreto de selênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> Se(IV) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluído a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% m/v NaOH fluído a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 77 mL min<sup>-1</sup>.

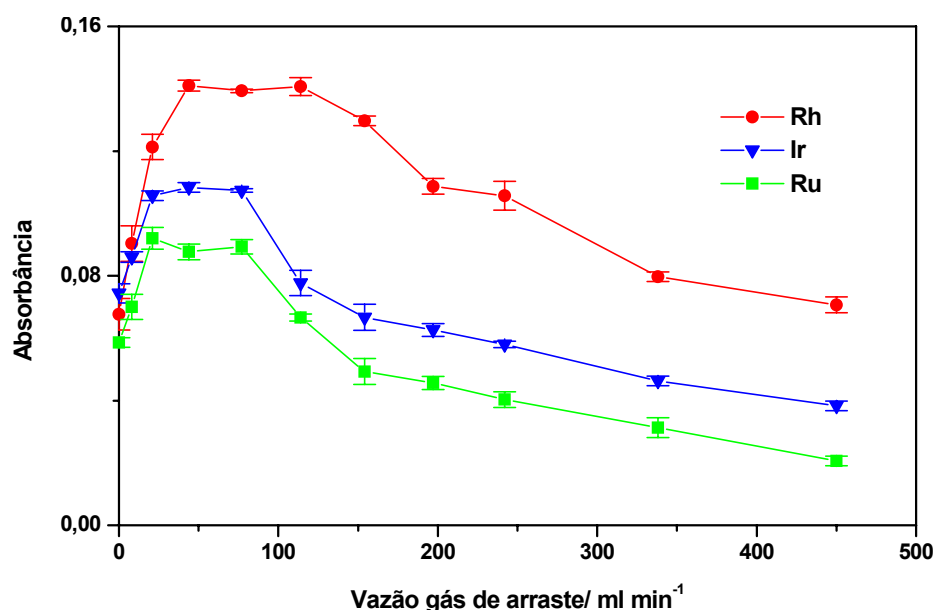


FIGURA 21. Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento do hidreto de selênio em filamento de tungstênio revestido com 200 µg de Rh, Ir ou Ru. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400 °C para Rh e Ir, 500 °C para Ru; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> Se(IV) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluído a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluído a 2,2 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.3 – Avaliação da eficiência de retenção do hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru

Avaliou-se a eficiência de retenção do hidreto de selênio de duas maneiras diferentes. A primeira consistiu na comparação entre os sinais de absorção atômica, obtidos pela atomização de massas iguais de selênio depositadas sobre a superfície do filamento na forma de solução aquosa ácida e na forma de hidreto. A segunda, considerada mais apropriada pelos especialistas<sup>4</sup>, consistiu na geração de hidreto de selênio utilizando-se o radioisótopo  $^{75}\text{Se}$  ( $t_{1/2} = 120$  dias). Esse modo de avaliar a eficiência de retenção é mais apropriado, porque é possível acompanhar todas as etapas do sistema de geração de hidretos, incluindo a geração, e o transporte até o atomizador. Os estudos com radioisótopos foram feitos com o sistema em batelada mostrado na Figura 4, no qual o frasco de reação (geração), os tubos de transferência do hidreto (transporte) e o atomizador de filamento de tungstênio (coleta), possuíam dimensões compatíveis com o detector do espectrômetro gama. Ilustrativamente, na Tabela 8 são mostrados alguns valores de contagem do decaimento radioativo e de eficiências da geração e retenção de hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Os resultados completos com todos os modificadores nos dois modos de avaliação da eficiência de retenção são mostrados na Tabela 9.

TABELA 8. Eficiência de geração e retenção de hidreto de selênio sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh

Replicata	Taxa de contagem (cpm)				Eficiência(%)	
	Frasco		Filamento		Geração	Aprisionamento
	Inicial	Final	Inicial	Final		
1	70.506	8.623	271	43.032	87,8	69,1
2	72.918	10.573	314	42.771	85,5	68,1
3	67.333	8.147	274	39.869	87,9	66,9
4	64.891	7.268	285	41.716	88,8	71,9
5	64.306	10.289	297	39.459	84,0	72,5

Os resultados mostraram discordâncias entre os valores obtidos por espectrometria de absorção atômica e pelo método com traçador radioativo (Tabela 9). Em todos os resultados, a diferença observada foi de, pelo menos, 10% para medidas em área de pico e de, pelo menos, 25% para medidas em altura de pico. Considerando-se que os métodos com radioisótopos apresentam maior exatidão, admitiu-se que as diferenças obtidas entre as duas formas de avaliação são provavelmente, devidas aos diferentes mecanismos de atomização do selênio no atomizador de filamento de tungstênio quando introduzido na forma de solução aquosa ácida e na forma de hidreto de selênio. Dessas observações, especulou-se que o selênio é mais eficientemente atomizado (10 a 25%) quando introduzido na forma de hidreto do que quando introduzido na forma de solução aquosa ácida. Essas observações foram diferentes das feitas por Sturgeon et al.<sup>86</sup> que, verificaram que a atomização de selênio, antimônio, arsênio e estanho em forno de grafite, era idêntica para os hidretos retidos na superfície do grafite e para esses elementos injetados diretamente como solução aquosa. Eles sugeriram que o metal depositado poderia ser reoxidado durante a etapa de coleta. No entanto, os resultados foram concordantes em demonstrar que a eficiência de retenção do hidreto de selênio sobre o filamento de tungstênio é maior com o uso de Rh, comparativamente aos modificadores Ir e Ru.

TABELA 9. Eficiência de retenção do hidreto de selênio sobre atomizador de filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru.

Modificador	Eficiência (%)		
	Radioisótopo(a)	Absorção atômica(b)	
		Altura de pico	Área de pico
Rh	69 ± 2	96 ± 3	78 ± 2
Ir	54 ± 3	71 ± 2	55 ± 2
Ru	55 ± 3	76 ± 2	56 ± 2

a: Sistema da Figura 4; b: Sistema da Figura 3; Tempo de aprisionamento 30 s

#### 4.1.4 - Efeito de concomitantes na geração de hidreto de selênio

As interferências não espectrais que ocorrem na geração de hidretos podem ser divididas em interferências na fase líquida e interferências na fase gasosa<sup>4</sup>. O método do aprisionamento *in situ* permite a redução ou eliminação das interferências na fase gasosa<sup>5</sup>, devido à decomposição do hidreto na superfície do atomizador, que separa as espécies voláteis formadas e transportadas ao atomizador e, ainda, possibilita a utilização de temperaturas mais elevadas na etapa de atomização. As interferências na fase líquida, que podem ser provocadas pelas espécies presentes na solução da amostra, notadamente por íons de metais de transição<sup>5</sup>, como cobre, cobalto, níquel, ferro, zinco e cádmio, foram avaliadas no sistema proposto. Com base nos resultados obtidos, observou-se que até 1500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de níquel, cobalto, ferro, zinco ou cádmio não interferiram na geração do hidreto, enquanto para cobre e arsênio observou-se decréscimo de 30 a 40% no sinal de absorvância pela presença de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  desses dois concomitantes (Tabela 10). As interferências observadas podem estar relacionadas com formação de arsina que compete com o hidreto de selênio pelos sítios ativos da superfície do filamento de tungstênio ou pelo consumo de redutor na fase líquida, tanto pelo arsênio quanto pelo cobre. Cabe salientar, que no preparo das amostras para o sistema de geração de hidretos, utilizam-se, normalmente, pequenas massas dissolvidas em um volume relativamente grande de solução o que provoca uma diluição das mesmas, com conseqüente diluição do analíto e dos interferentes. Essa diluição acaba sendo compensada, quando se usa sistema de pré-concentração como, no aprisionamento *in situ*, devido à possibilidade do uso de volumes maiores da solução da amostra, em contraste com a injeção de pequenos volumes em sistemas de atomização eletrotérmica convencionais. Por outro lado, a diluição no preparo da amostra combinada com a diluição provocada pela utilização de sistema de análise por injeção em fluxo e sistemas de fluxo contínuo fazem com que as determinações se tornem menos propensas à ação dos interferentes<sup>6</sup>.

TABELA 10: Ação de concomitantes na formação e/ou retenção do hidreto de selênio<sup>a</sup>

Concentração do concomitante ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Supressão do sinal de absorvância (%)						
	Ni	Co	Fe	Zn	Cd	As	Cu
100	0	0	0	0	0	0	0
500	0	0	0	0	0	8	10
1000	0	0	0	0	0	30	40
1500	0	0	0	0	0	-	-

<sup>a</sup> Sistema da Figura 3: Solução  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  HCl fluindo a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  durante 30 s e solução redutora de 0,6% m/v  $\text{NaBH}_4$  em meio 0,2% m/v NaOH fluindo a  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$  durante 30 s. Filamento com  $200 \mu\text{g Rh}$ ; Temperatura de aprisionamento:  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Temperatura de atomização:  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.5 - Características analíticas do sistema de geração de hidretos acoplado ao filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru para determinação de selênio

As características do sistema de geração de hidreto de selênio acoplado ao atomizador de filamento de tungstênio revestido por modificadores químicos são mostradas na Tabela 11. Elas se baseiam na utilização de solução  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  Se(IV) em HCl, solução de  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH e tempo de aprisionamento de 30 s. Os limites de detecção foram calculados considerando-se três vezes o desvio-padrão das medidas ( $n=10$ ) do branco e os respectivos coeficientes angulares das curvas analíticas de calibração.

TABELA 11. Parâmetros e figuras de mérito para geração de  $\text{SeH}_2$  a partir de  $\text{Se(IV)}$  em  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$  em sistema de fluxo e aprisionamento em filamento de  $\text{W}$  modificado por  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  ou  $\text{Ru}$

Parâmetro ou característica	Modificador		
	Rh	Ir	Ru
Vazão da amostra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	3,0	3,0	3,0
Vazão do redutor ( $\text{mL min}^{-1}$ )	2,2	2,2	2,2
Concentração de $\text{NaBH}_4$ (% m/v)	0,6	0,6	0,6
Vazão do gás de arraste ( $\text{mL min}^{-1}$ )	77	77	77
Massa do modificador ( $\mu\text{g}$ )	200	200	200
Temperatura de aprisionamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	400	400	500
Fator de enriquecimento	150	100	110
Limite de detecção ( $\text{ng L}^{-1} \text{ Se}$ )	35	55	63
Taxa de amostragem ( $\text{h}^{-1}$ )	70	70	70

#### 4.1.6 - Exatidão do método para determinação de selênio

A exatidão do método foi avaliada com análise de materiais de referência certificados, cujos resultados são mostrados na Tabela 12. Utilizou-se ródio como modificador químico permanente, devido aos melhores valores de sensibilidade e de limite de detecção.

TABELA 12. Determinação de selênio em materiais de referência certificados. As incertezas correspondem a 2 desvios-padrão para todos os valores

Material de Referência Certificado	Valores certificados	Valores obtidos
	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
A-13 "Animal Blood"	0,24	$0,22 \pm 0,04$
SRM-1577a "Bovine Liver"	$0,71 \pm 0,07$	$0,68 \pm 0,10$
SRM-1577b "Bovine Liver"	$0,73 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,10$
RM -8414 "Bovine Muscle Powder"	$0,076 \pm 0,010$	$0,071 \pm 0,012$
	( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
SRM-1640 "Trace Elements in Natural water"	$21,96 \pm 0,51$	$22,1 \pm 1,4$
HPS "Trace Metals in Drinking water"	$10,00 \pm 0,05$	$10,3 \pm 0,8$

## 4.2 - Aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir

Dos hidretos estudados nesta tese, a estibina foi o que apresentou os maiores desafios para se estabelecer as condições mais recomendadas para a geração, transporte e aprisionamento. A Figura 22 mostra que a sensibilidade variava diariamente quando se avaliava a temperatura de aprisionamento. Neste trabalho, os resultados experimentais são médias de, no mínimo, 3 repetições. As barras de incertezas são equivalentes a  $\pm 1$  desvio-padrão e dão uma idéia de repetibilidade das medidas de cada tratamento, no mesmo dia. Quando o mesmo experimento foi realizado em dias diferentes, observou-se que não houve reprodutibilidade entre as medidas de um mesmo tratamento. Assim, vários experimentos foram realizados para resolver os problemas de reprodutibilidade mostrados na Figura 22, mas que não surtiram os efeitos desejados: mudança da câmara de separação de fases gás-líquido, troca dos tubos de conexões, substituição de filamento, novo revestimento do filamento e diferentes concentrações do tetrahidroborato de sódio e do ácido, entre outros. Embora tenha se observado interação do antimônio com o atomizador de filamento de tungstênio (Figura 13), utilizando-se solução de referência, não se observou a retenção do hidreto, ou seja, o aprisionamento de estibina só ocorre com o filamento revestido com o ródio ou com o irídio (não se tem informação sobre o uso de rutênio). Essas observações são semelhantes às aquelas apresentadas pelo hidreto de selênio e pela arsina. No entanto, diferentemente do comportamento do hidreto de selênio e da arsina, a retenção de estibina sobre o filamento de tungstênio revestido com ródio se dava de forma não reprodutiva, como mencionado. Por outro lado, observaram-se boa repetibilidade nas medidas, com coeficiente de variação  $<3\%$ . Esses resultados foram surpreendentes, pois, de acordo com Dedina<sup>5</sup>, quando comparado aos outros elementos formadores de hidretos voláteis, o antimônio costuma ser um dos menos problemáticos, porque seu hidreto é gerado instantaneamente num amplo intervalo de acidez e concentração de  $\text{NaBH}_4$ , e as determinações são relativamente seletivas. Estudos envolvendo aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com ródio, feitos com diferentes concentrações de tetrahidroborato de sódio e ácido clorídrico (Figura 23 e Figura 24) comprovaram esta afirmação. Este era o panorama observado durante quase todo o período experimental desta tese. Em um experimento, resolveu-se deixar toda a tubulação



que conduzia as soluções de referência e os produtos formados, inclusive o capilar de quartzo, preenchida com uma solução de limpeza (20% v/v HNO<sub>3</sub>) por 2 h, depois da observação de que a sensibilidade relacionada à retenção da estibina estava muito abaixo da esperada. Em seguida, efetuaram-se novas medidas envolvendo a geração de estibina e observou-se que o sinal havia voltado aos valores médios anteriores. Assim, pode-se inferir que estavam ocorrendo perdas no transporte da estibina. Sistemáticamente toda vez que ocorria redução da sensibilidade e repetia-se o procedimento descrito anteriormente o sinal de absorbância voltava aos valores mais freqüentes. Porém nem sempre esse procedimento era satisfatório na maioria das vezes.

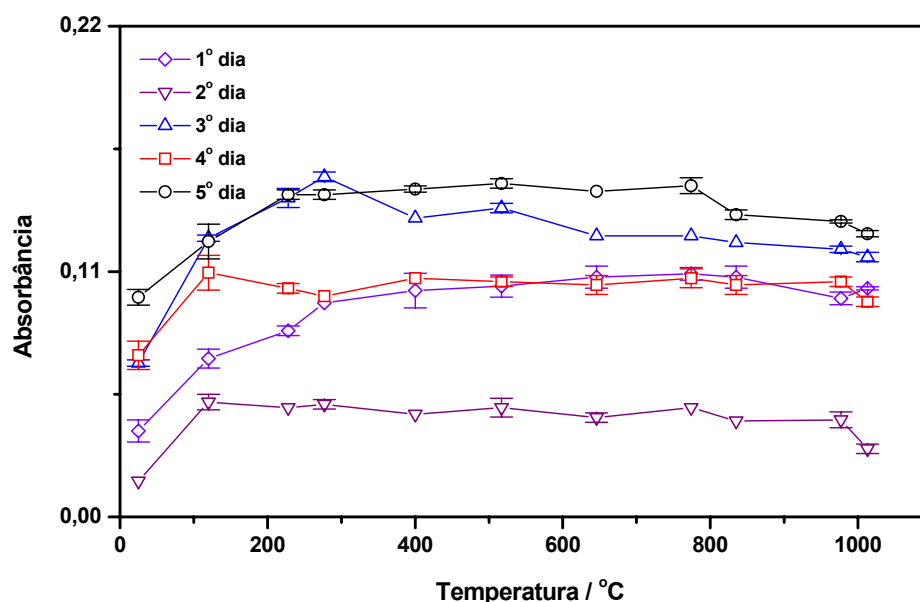


FIGURA 22. Efeito da temperatura no aprisionamento de estibina sobre superfície de um mesmo filamento de tungstênio revestido com 200 µg Rh, avaliado em dias diferentes. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> Sb(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; vazão do gás de arraste: 40 mL min<sup>-1</sup>.

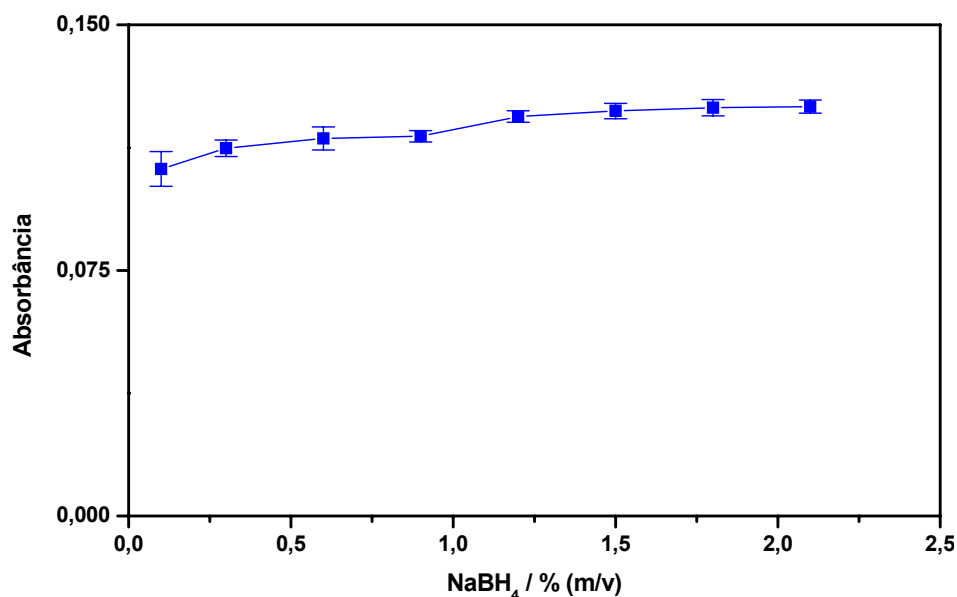


FIGURA 23. Efeito da concentração de tetraidroborato de sódio no aprisionamento de estibina sobre superfície de filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3. 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste: 40  $\text{mL min}^{-1}$ .

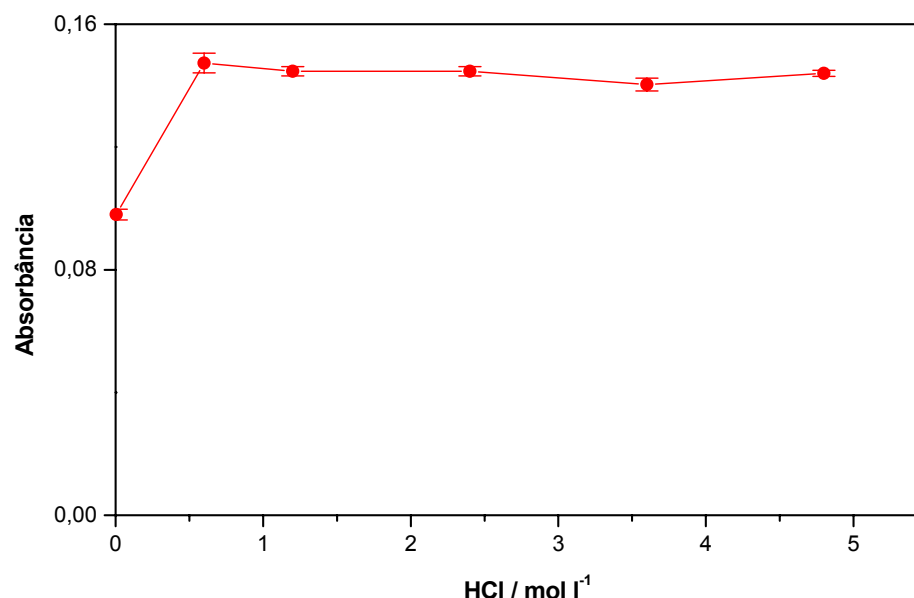
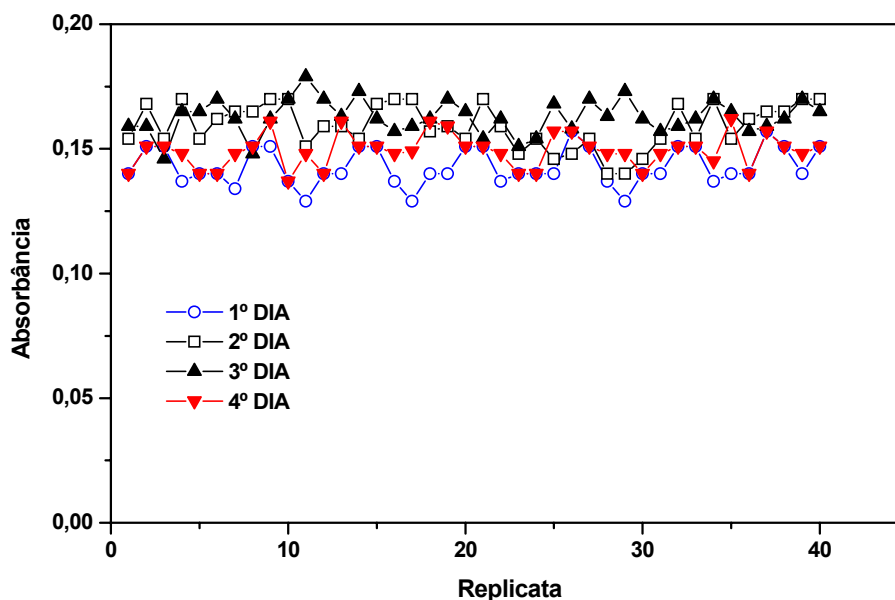


FIGURA 24. Efeito da concentração de ácido clorídrico no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 40  $\text{mL min}^{-1}$ .

Recentemente, Kratzer e Dedina<sup>89</sup> descreveram o uso de um tubo atomizador de quartzo aquecido externamente, para o aprisionamento *in situ* de estibina, relatando que o quartzo aquecido pode reter a estibina eficientemente, desde que no gás de arraste fosse introduzida quantidade estequiométrica de O<sub>2</sub>. Os autores sugeriram que provavelmente a deposição sob a superfície de quartzo se dava via formação de óxido de antimônio, já que a eficiência da retenção era prejudicada com a redução do teor de O<sub>2</sub> no gás de arraste. Esse relato remeteu-nos aos estágios iniciais dos estudos com a estibina, onde o aprisionamento era feito com o filamento aquecido, sendo que algumas medidas foram feitas em temperaturas próximas a 1000 °C (Figura 22). Suspeitou-se então, que poderia haver aquecimento da extremidade do capilar de quartzo posicionado próximo a sua superfície. Especulou-se que esse aquecimento, juntamente com a presença de O<sub>2</sub> dissolvidos nas soluções dos reagentes e transportados juntamente com o hidreto para o atomizador fariam com que a estibina ficasse retida no capilar de quartzo, reduzindo assim, a eficiência no transporte e, conseqüentemente, no aprisionamento.

Outro aspecto, também observado, é que, dependendo da temperatura na superfície do filamento >2200 °C, ocorria a ignição de uma pequena chama de difusão sobre o orifício de introdução da amostra, devida à reação do H<sub>2</sub> presente no gás de proteção com o oxigênio do ar. Por sua vez, essa chama poderia, em algum momento, ser formada e aquecer o capilar de quartzo quando posicionado sobre o filamento na etapa de coleta da estibina. Esse aquecimento poderia fazer com que o hidreto de antimônio ficasse retido na parede do capilar, formando um pequeno filme de antimônio e o próprio antimônio depositado seria o responsável pela captura da estibina nas etapas subseqüentes, reduzindo assim a eficiência da retenção. Esse possível filme formado poderia, então, ser parcial ou totalmente removido pela mistura ácida usada na etapa de limpeza descrita anteriormente. Depois de todas essas suposições, optou-se por fazer as seguintes mudanças no sistema de geração e aprisionamento de estibina sobre o filamento de tungstênio: redução do volume interno da câmara de separação gás/liquido, para diminuir a possibilidade de perdas na superfície; usar apenas argônio como gás de arraste, para que, caso se formasse a chama de difusão no orifício de introdução da amostra, ocorresse sua extinção. Os resultados obtidos após essas mudanças (Figura 25), confirmaram as dúvidas levantadas. Infelizmente, não houve tempo hábil para estudos com todos os

modificadores propostos. Sendo assim, são apresentados resultados somente com ródio e irídio como modificadores químicos (Seção 4.2.1). A Figura 25 mostra que os problemas de reprodutibilidade foram reduzidos (coeficiente de variação <6%) e a repetibilidade dos sinais manteve-se, como nos estágios iniciais (coeficiente de



variação entre 4 e 6%).

FIGURA 25. Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$ ; Temperatura de atomização: 2300  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,7% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,2% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 40  $\text{mL min}^{-1}$ .

#### 4.2.1 – Comparação entre os modificadores Rh e Ir sobre filamento de tungstênio para aprisionamento de estibina

Para efeito de comparação entre os modificadores Rh e Ir sobre filamento de tungstênio na retenção de estibina foram utilizadas soluções 0,6% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,2% m/v NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ , solução de referência 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ , tempo de pré-concentração de 30 s e comprimento da bobina de reação igual a 20 cm. Fixou-se a temperatura de atomização em 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Avaliaram-se as variáveis consideradas importantes, cujos resultados são mostrados nas Figuras 26, 27 e 28, que

dependem mais do sistema de retenção/atomização do que do próprio sistema de geração de hidretos: massa do modificador utilizada no revestimento do atomizador, temperatura da superfície do filamento de tungstênio na etapa de aprisionamento e vazão do gás de arraste. Observou-se que o aprisionamento de estibina ocorreu apenas com o filamento revestido, ou seja, na presença de Rh ou Ir sobre o atomizador, e que a eficiência da retenção era maior com o uso de Rh do que com o Ir (Figura 27).

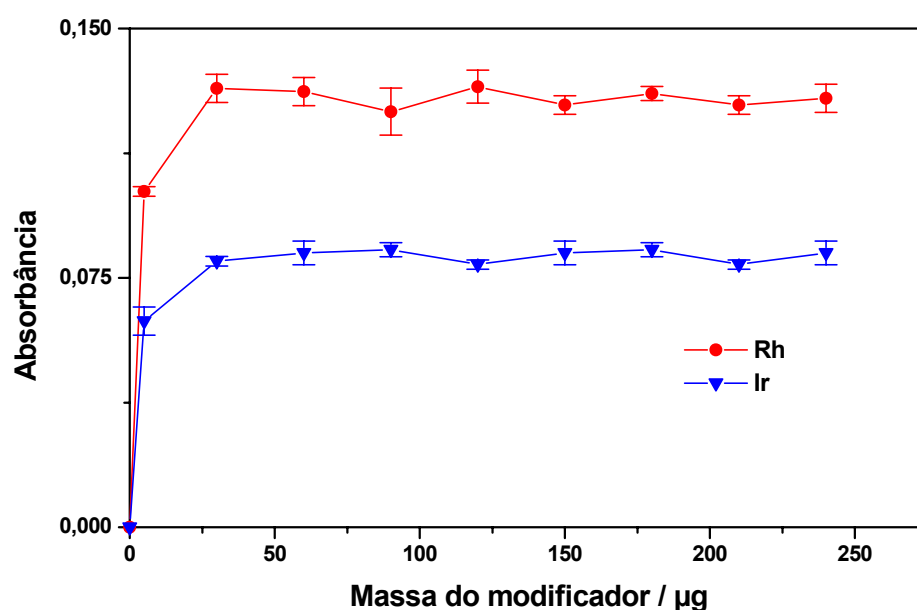


FIGURA 26. Efeito das massas de Rh e Ir no aprisionamento de estibina sobre filamento de tungstênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperaturas de aprisionamento: 400 °C para Rh e 520 °C para Ir; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste: 44 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Na avaliação do efeito da temperatura da superfície do filamento de tungstênio na retenção da estibina (Figura 27) observou-se que o revestimento com irídio apresentou máxima eficiência de retenção do hidreto entre 500 e 1000 °C, enquanto para o ródio deu-se entre 380 e 800 °C. Esse comportamento indicou que a deposição se dava inicialmente (<120 °C)<sup>87</sup> via decomposição catalítica (quimiosorção) e posteriormente (> 120 °C) via decomposição térmica, como

observado com o hidreto de selênio. Dados da Figura 28 referem-se à influência da vazão do gás de arraste no aprisionamento de estibina, observando-se que não houve diferença significativa na máxima eficiência de retenção da estibina para os modificadores Rh e Ir. A máxima eficiência foi observada para vazões entre  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e  $60 \text{ mL min}^{-1}$ . Concluiu-se que o tempo de contato do hidreto com o filamento em função da geometria do filamento de tungstênio foi o fator que contribuiu para a menor eficiência de retenção para vazões superiores  $60 \text{ mL min}^{-1}$ .

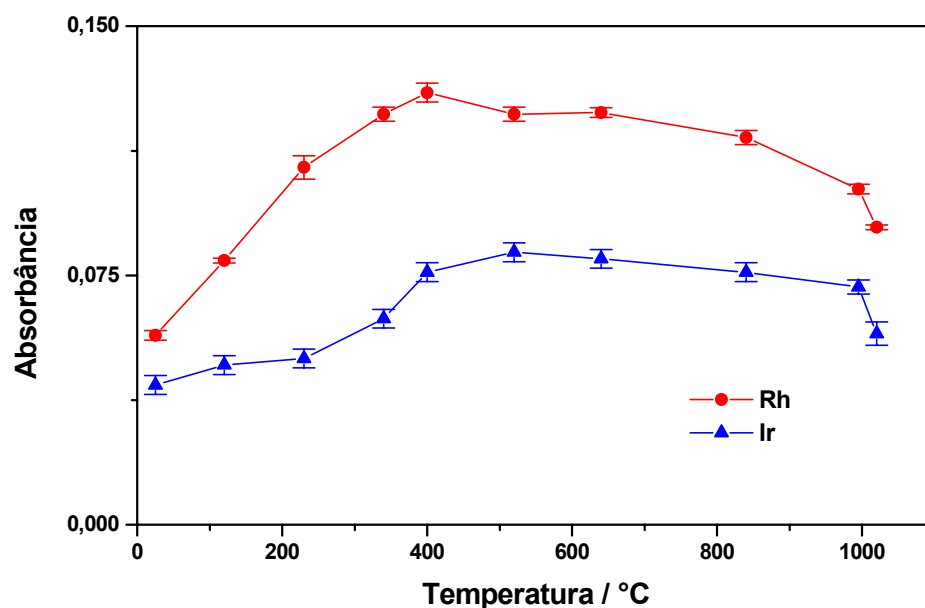


FIGURA 27. Efeito da temperatura do filamento de tungstênio revestido com  $200 \mu\text{g}$  de Rh ou Ir no aprisionamento de estibina. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3:  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  HCl fluindo a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste:  $44 \text{ mL min}^{-1}$ .

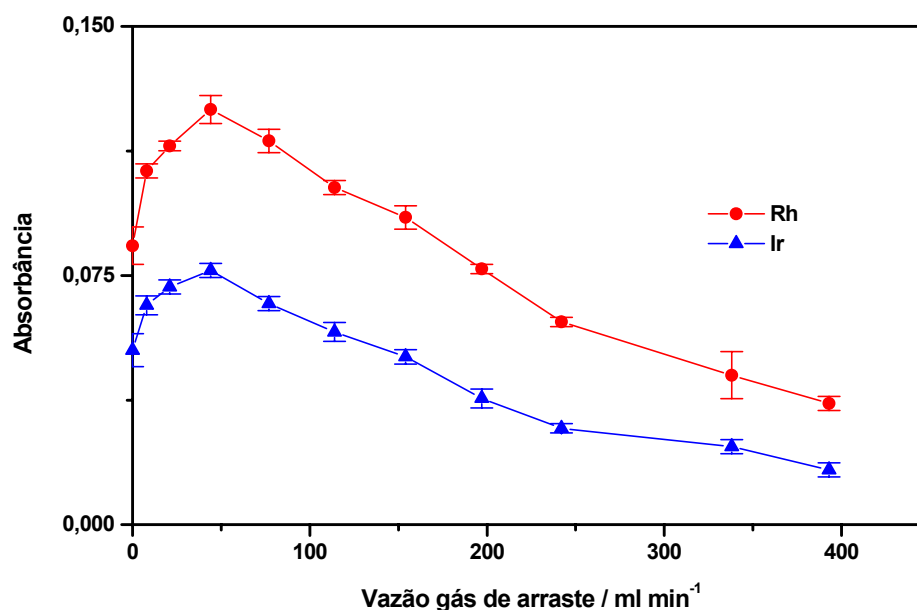


FIGURA 28. Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de estibina em filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 400  $^{\circ}\text{C}$  para Rh e 520  $^{\circ}\text{C}$  para Ir; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ ; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Sb(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0 mL  $\text{min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL  $\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.1.1 – Avaliação da eficiência de retenção da estibina sobre filamento de tungstênio revestido com Rh

Avaliou-se a eficiência de retenção de estibina utilizando-se apenas Rh como modificador por este ter apresentado maior sensibilidade quando das medidas de absorção atômica. Como no caso do hidreto de selênio, a avaliação baseou-se nas medidas com radioisótopos e de absorção atômica. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13. Semelhante ao que ocorreu com hidreto de selênio, houve discordância entre as medidas de absorção atômica e com o radioisótopo, a qual foi interpretada como sendo devida às diferenças nos mecanismos de atomização para o antimônio injetado na forma de solução aquosa e retido na superfície do filamento na forma de hidreto. No entanto, os dados foram concordantes ao demonstrarem que não houve a retenção de estibina diretamente sobre a superfície do filamento sem revestimento.

TABELA 13. Eficiência de retenção de estibina sobre atomizador de filamento de tungstênio revestido com Rh.

Modificador	Eficiência (%)		
	Radioisótopo(a)	Absorção atômica(b)	
		Altura de pico	Área de pico
Sem modificador	0,2	0,6	-
Rh	82 ± 1	97 ± 3	77 ± 2

a: Sistema da Figura 4; b: Sistema da Figura 3; Tempo de aprisionamento 30 s

#### 4.3 - Uso de Rh, Ir e Ru sobre filamento de tungstênio para aprisionamento de arsina e especiação redox de arsênio utilizando-se filamento revestido com Rh

Os estudos relacionados ao aprisionamento de arsina sobre filamento de tungstênio revestido por modificadores permanentes envolveram, também, a especiação redox de arsênio inorgânico, As(III) e As(V). Sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é, às vezes, uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde<sup>90</sup>, e que as propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente<sup>91</sup>. Arsênio existe na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado da sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais, como a manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros. Uma longa exposição aos compostos inorgânicos de arsênio eventualmente presente em água potável, pode conduzir a várias doenças, tais como conjuntivite, hiperqueratoze, hiperpigmentação, distúrbios cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros<sup>90</sup>. O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Arsênio em águas naturais pode ocorrer como As(III) (arsenito), As(V) (arsenato), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). Águas subterrâneas contêm arsênio como arsenito e arseniato. Em águas de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arsenato ocorrem junto com MMA e DMA<sup>93</sup>. A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio é a seguinte: arsina >



arsenito > arseniato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar<sup>92, 93</sup>. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA)<sup>94</sup>. Arsênio(III) e As(V) são as espécies mais tóxicas, enquanto arsenobetaina e arsenocolina são relativamente não tóxicas<sup>90</sup>.

Pelos motivos apresentados, As(III) e As(V) são as espécies mais determinadas em amostras de água no ambiente<sup>95</sup>. A aplicação da geração de hidretos na diferenciação dessas duas espécies pode ser feita empregando-se diferentes estratégias. Em alguns casos faz-se a pré-redução (on-line ou off-line) do As(V) para As(III), determinando-se o arsênio total; em seguida, determina-se o As(III) e pela diferença o As(V) é quantificado. Os agentes redutores tipicamente usados para converter As(V) em As(III) são o iodeto de potássio e a L-cisteína. Alternativamente, a diferenciação pode ser feita sem a etapa de pré-redução. Assim, utilizando-se meios redutores diferenciados com respeito às concentrações de tetrahidroborato e de ácido clorídrico, as espécies de arsênio inorgânico podem ser seletivamente reduzidas.

Neste trabalho, o sistema de fluxo contínuo utilizado para a geração de hidretos de selênio e de antimônio foi mantido. Tanto a estratégia de pré-redução, quanto os meios redutores diferenciados, foram avaliados para a especiação de arsênio inorgânico em amostras de água.

Inicialmente foram traçadas curvas de temperatura de pirólise de arsênio, injetando-se 10  $\mu\text{L}$  da solução de referência contendo 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III), sobre a superfície do filamento de tungstênio, sem modificador, ou revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru. Esses estudos com injeção direta de soluções de referência foram feitos para a avaliação diária da sensibilidade e da eficiência de retenção da arsina sobre a superfície do atomizador revestido com os diferentes modificadores permanentes.

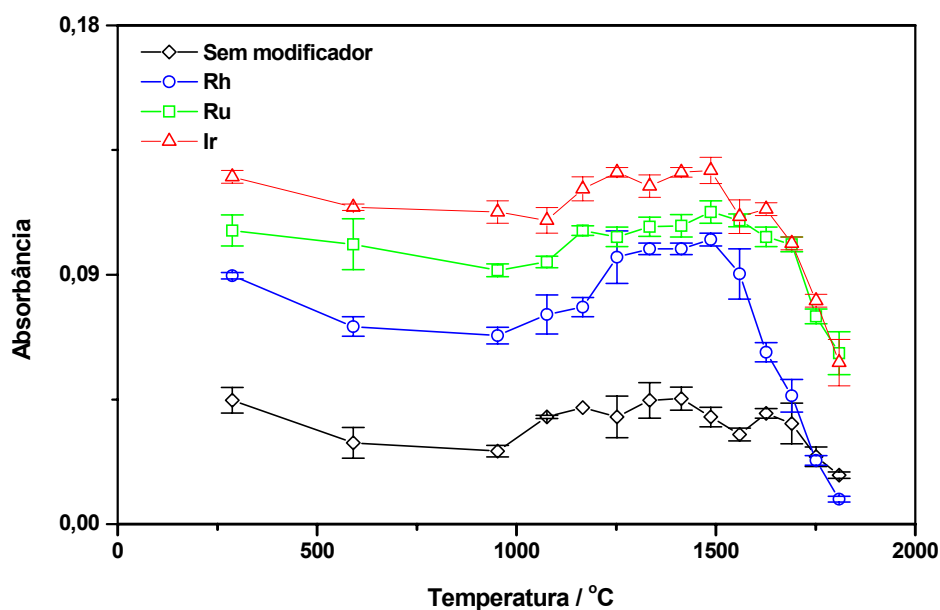


FIGURA 29. Curvas de temperatura de pirólise para 2,0 ng As(III). 10  $\mu\text{L}$  de solução de referência foram injetados sobre o filamento de tungstênio sem revestimento ou previamente revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh ou Ir ou Ru. Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ .

Observou-se estabilidade térmica até 1380  $^{\circ}\text{C}$  para o arsênio, sem o uso de modificador químico, e estabilização térmica até aproximadamente 1480  $^{\circ}\text{C}$  para os modificadores Rh, Ir e Ru. Porém, foram observadas diferenças na sensibilidade de, pelo menos, 2 vezes quando o arsênio foi atomizado a partir do filamento sem revestimento, comparando-se com a atomização a partir do filamento revestido com os modificadores Rh, Ir ou Ru (Figura 29). Observou-se que as menores perdas por volatilização ocorreram quando o arsênio foi atomizado a partir de filamento revestido com os modificadores na seguinte ordem: Ir < Ru < Rh. Por outro lado, observou-se uma inversão nessa ordem, no aprisionamento da arsina, como será mostrado no item 4.3.1.

#### 4.3.1. Comparação entre os modificadores Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio sobre a superfície do filamento de tungstênio

Para efeito de comparação entre os modificadores, fixou-se a temperatura de atomização em 2200 °C, e elegeram-se, para os estudos iniciais, algumas condições consideradas apropriadas, descritas no item referente aos estudos para geração de hidreto de selênio: solução 0,6% m/v NaBH<sub>4</sub> em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>, solução de referência 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>, tempo de pré-concentração de 30 s, e comprimento da bobina de reação igual a 20 cm. Por outro lado, foram avaliados parâmetros considerados importantes, cujos resultados são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32, assim como variáveis que dependem mais do sistema de atomização do que do próprio sistema de geração de hidretos, como a massa do modificador utilizada no revestimento do atomizador, a temperatura da superfície do filamento de tungstênio na etapa de aprisionamento e a vazão do gás de arraste.

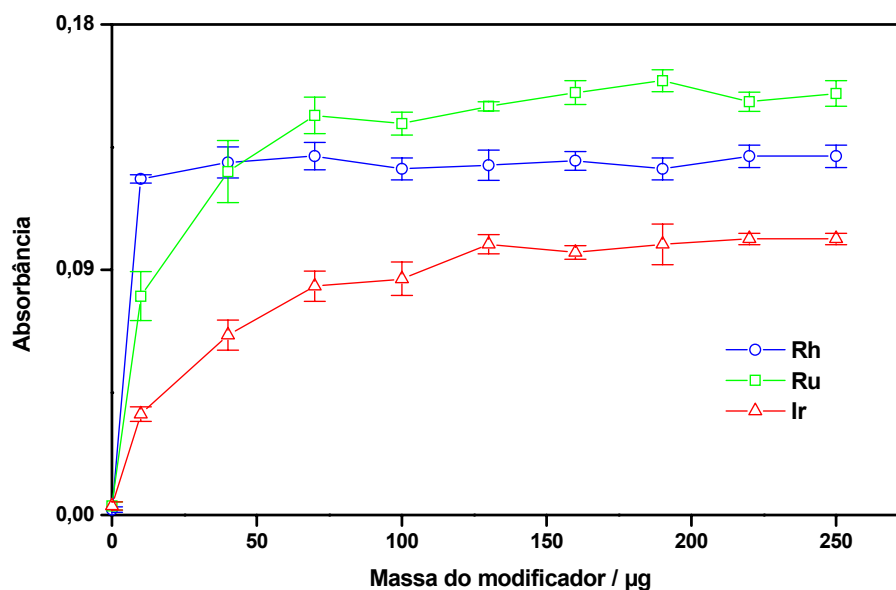


FIGURA 30. Efeito das massas de Rh, Ir e Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520 °C para Rh e Ir, 640 °C para Ru. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 77 mL min<sup>-1</sup>.

Analogamente ao observado com hidreto de selênio, nenhum sinal de absorvância diferente do sinal da linha base foi registrado no aprisionamento do hidreto de arsênio sobre filamento de tungstênio sem revestimento. Por outro lado, o aprisionamento de arsina ocorreu sobre os filamentos revestidos com massas tão pequenas quanto 10 µg dos modificadores estudados. No entanto, observou-se que os melhores resultados foram obtidos, para massas de, no mínimo, 10 µg de Rh, 70 µg de Ru e 100 µg de Ir. Para os estudos das outras variáveis revestiu-se o filamento com uma massa maior do que a mínima requerida, ou seja, 200 µg de cada um dos modificadores, visando conseguir um número maior de medidas experimentais sem a necessidade de se fazer um novo revestimento do filamento de tungstênio. Observou-se que cada um dos revestimentos permanecia por pelo menos 300 ciclos de coleta e atomização sem a necessidade de novo revestimento. Embora se tenha observado maior sinal para o rutênio quando comparado ao ródio e irídio na retenção da arsina, o mesmo não foi observado em termos de eficiência de retenção, tomando-se por base a injeção direta da solução de arsênio sobre o filamento de tungstênio (Figura 29). Fazendo-se essa comparação, obteve-se a seguinte ordem na eficiência de retenção da arsina: Rh > Ru > Ir. Tomando-se para efeito de comparação a injeção direta da solução de arsênio e a atomização da arsina, percebeu-se uma inesperada eficiência de aprisionamento da arsina de mais de 100%, quando da utilização de ródio como modificador, já que para o rutênio e o irídio, o mesmo não foi observado. As interpretações feitas para o selênio (item 4.1.3 desta tese), onde os estudos com radioisótopos indicaram que a atomização do selênio em filamento de tungstênio revestido com ródio, irídio ou rutênio é mais eficiente a partir do seu hidreto do que da solução aquosa ácida, ao que se pode constatar, aplicam-se também ao arsênio. Devido a problemas ocorridos na produção do radioisótopo de arsênio ( $^{76}\text{As}$ ), não foi possível avaliar a eficiência de retenção da arsina, pelo método radiométrico. Cabe salientar que Docekal e Marek<sup>68</sup> também tomaram como modelo para o arsênio os estudos feitos com o  $^{75}\text{Se}$  na avaliação da eficiência de retenção em tubo de tungstênio, semelhante ao proposto nesta tese.

Na avaliação do efeito da temperatura da superfície do atomizador na etapa de aprisionamento (Figura 31), observou-se que o revestimento de irídio mostrou máxima eficiência na retenção do hidreto entre 350 e 550 °C, enquanto para o ródio isso ocorreu entre 350 e 640 °C, e para rutênio entre 640 e 840 °C. Esses valores de temperatura indicaram que a deposição da arsina sobre o filamento revestido com rutênio se deu quase que exclusivamente por decomposição térmica do hidreto (>300 °C)<sup>87, 88</sup>, enquanto para ródio e irídio indicaram que houve uma combinação dos efeitos de deposição catalítica (<300 °C, quimiosorção) e decomposição térmica da arsina (>300 °C). Com referência ao gás de arraste, dados da Figura 32 mostram que, para os modificadores irídio e rutênio, a máxima eficiência no aprisionamento do hidreto de arsênio ocorreu para vazões entre 5 e 15 mL min<sup>-1</sup>, enquanto para o ródio, maior eficiência foi observada para vazões entre 21 e 45 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados da Figura 32 indicam que a interação do hidreto de arsênio com o ródio é mais eficiente do que com o irídio ou o rutênio, analisando-se o comportamento dos sinais de absorbância.

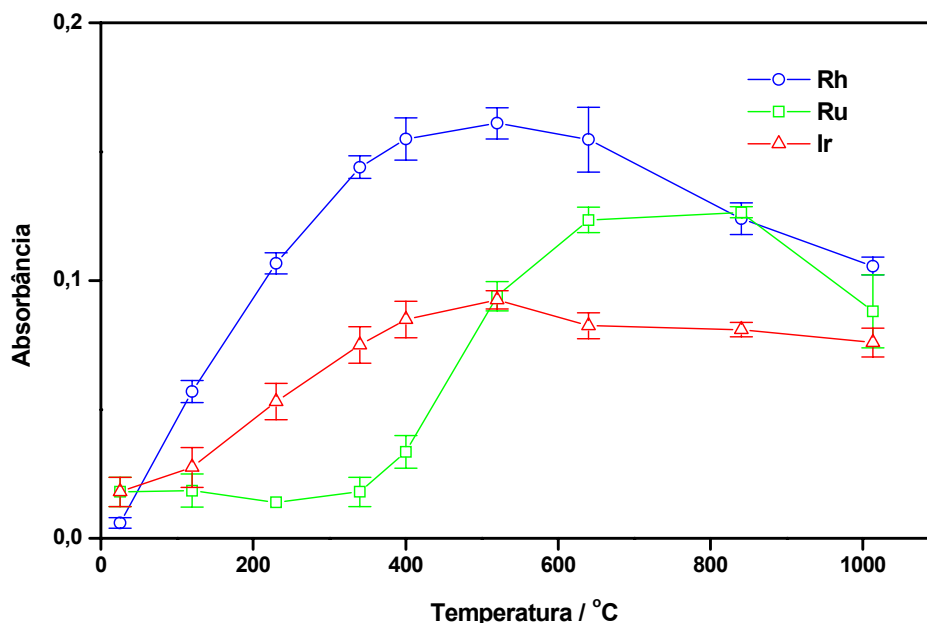


FIGURA 31 Influência da temperatura da superfície do filamento de tungstênio revestido com Rh, Ir ou Ru no aprisionamento de hidreto de arsênio. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,6% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 77 mL min<sup>-1</sup>.

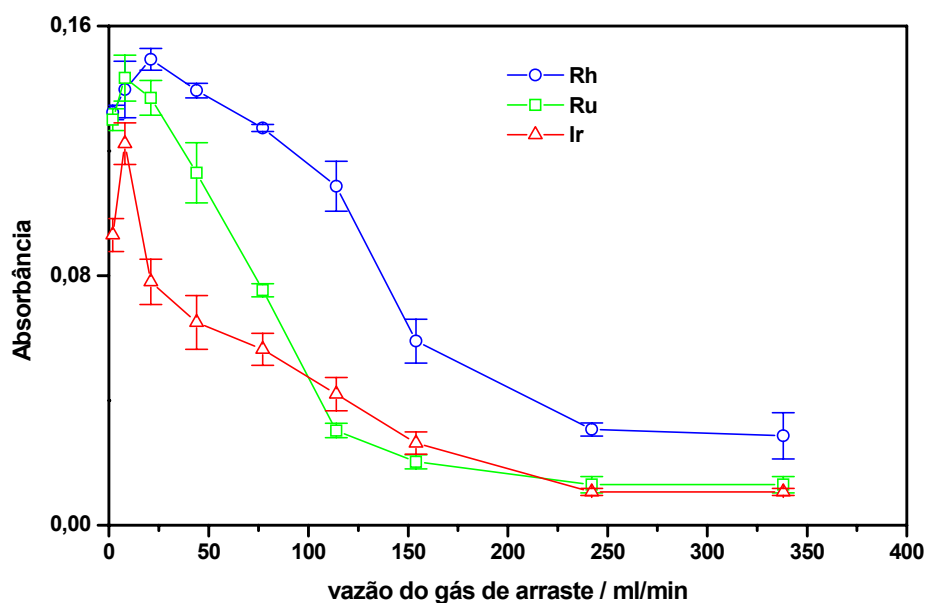


FIGURA 32. Influência da vazão do gás de arraste no aprisionamento de arsina sobre filamento de tungstênio revestido com 200  $\mu\text{g}$  de Rh, Ir ou Ru. Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520  $^{\circ}\text{C}$  para Rh e Ir, 640  $^{\circ}\text{C}$  para Ru; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,6% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Especificação de arsênio inorgânico por geração de hidretos e aprisionamento em filamento de tungstênio revestido com ródio

Os estudos para especificação de arsênio inorgânico em águas foram feitos utilizando-se ródio como modificador permanente, por este ter apresentado melhor eficiência na retenção da arsina sobre filamento de tungstênio, como já discutido. Inicialmente, avaliou-se a possibilidade da determinação direta de As(III) e As(V) empregando-se sistema de análise em fluxo para a geração dos hidretos e determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, sem a etapa de pré-redução do As(V). Avaliaram-se os efeitos das diferentes concentrações das soluções de ácido clorídrico, de tetrahydroborato de sódio e de diferentes comprimentos da bobina de reação na formação dos hidretos a partir dessas duas espécies de arsênio. A possibilidade da utilização de L-cisteína como agente pré-redutor do As(V) também foi avaliada. Utilizando-se solução

2,0% m/v NaBH<sub>4</sub>, e solução de referência de As(III) e As(V) em meio 0,0012 a 3,6 mol L<sup>-1</sup> HCl, observou-se que, para concentrações inferiores a 0,12 mol L<sup>-1</sup> HCl, a arsina era formada apenas a partir de As(III) e não a partir de As(V). Em concentrações maiores que 0,12 mol L<sup>-1</sup> HCl os hidretos eram formados tanto a partir de As(III) quanto a partir de As(V), usando-se reator linear de 20 cm (Figura 33) ou 3 cm (Figura 34). Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por Shraim et al.<sup>96</sup> que observaram aumento pronunciado na absorvância para As(III), variando-se a concentração de ácido clorídrico de 0,01 a 0,10 mol L<sup>-1</sup>, enquanto para o As(V) esse aumento foi menor. A menor absorvância do As(V) para a mesma concentração de analíto em relação ao As(III) foi observada também por Coelho et al.<sup>95</sup>. Segundo esses autores, a diferença foi devido, principalmente, à existência de uma etapa de pré-redução do As(V) para As(III) no processo de formação da arsina a partir de As(V), e à subsequente formação de AsH<sub>3</sub>. Avaliou-se, também, o tempo de residência, variando-se o comprimento do percurso analítico, tentando-se explorar as diferenças nas cinéticas das reações de formação da arsina a partir das diferentes espécies. Entretanto, nenhuma diferença significativa no sinal de absorvância foi observada, variando-se o percurso analítico de 5 a 60 cm, tanto para As(V) quanto para As(III). Os resultados obtidos (Figuras 33 e 34) indicam a possibilidade da determinação seletiva de As(III) em meio 0,12 mol L<sup>-1</sup> HCl e a determinação de As inorgânico total [As(III) + As(V)] em meio > 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl, onde a concentração da solução redutora é ≥1,5% (m/v). Essa estratégia diferencia-se daquela usada por Coelho et al.<sup>95</sup>, que utilizaram meios contendo 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl e 0,1% m/v NaBH<sub>4</sub> para a determinação de As(III) e 3,0% m/v NaBH<sub>4</sub> para a determinação de As(III) + As(V). A diferença é que aqui manteve-se a concentração da solução redutora e meios ácidos diferenciados para a determinação seletiva de As(V) e As(III), enquanto no trabalho de Coelho et al.<sup>95</sup>, fixou-se a concentração da solução de ácido clorídrico e variou-se a concentração da solução redutora. Segundo Shraim et al.<sup>96</sup>, mudanças nos procedimentos analíticos e na instrumentação utilizada podem promover essas diferenças. Assim, a utilização de sistemas de fluxo contínuo e sistemas de injeção em fluxo com zonas coalescentes, como no caso do sistema utilizado por Coelho et al.<sup>95</sup>, explicariam as diferenças mencionadas.

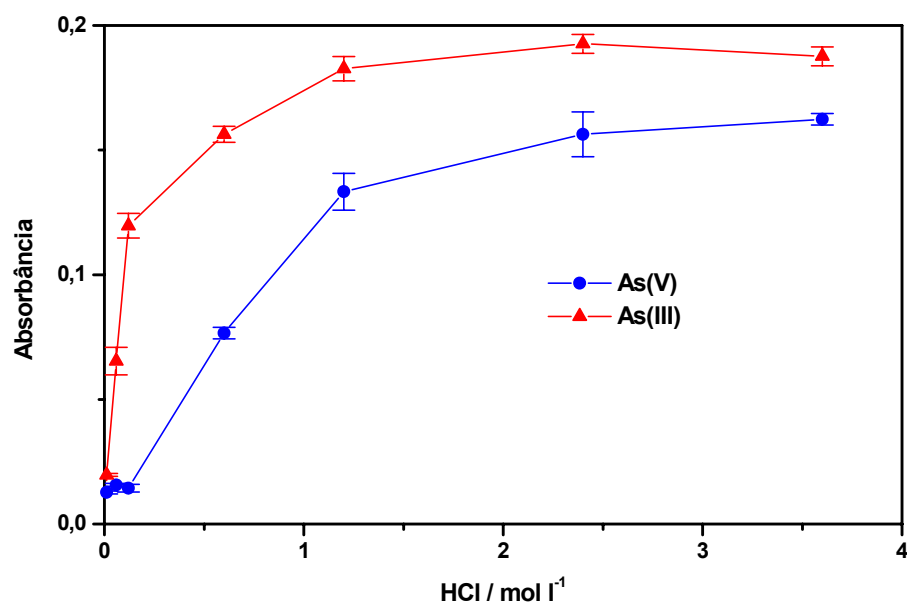


FIGURA 33. Influência da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e de As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 20 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) ou 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(V) em HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 2,0% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 21 mL min<sup>-1</sup>.

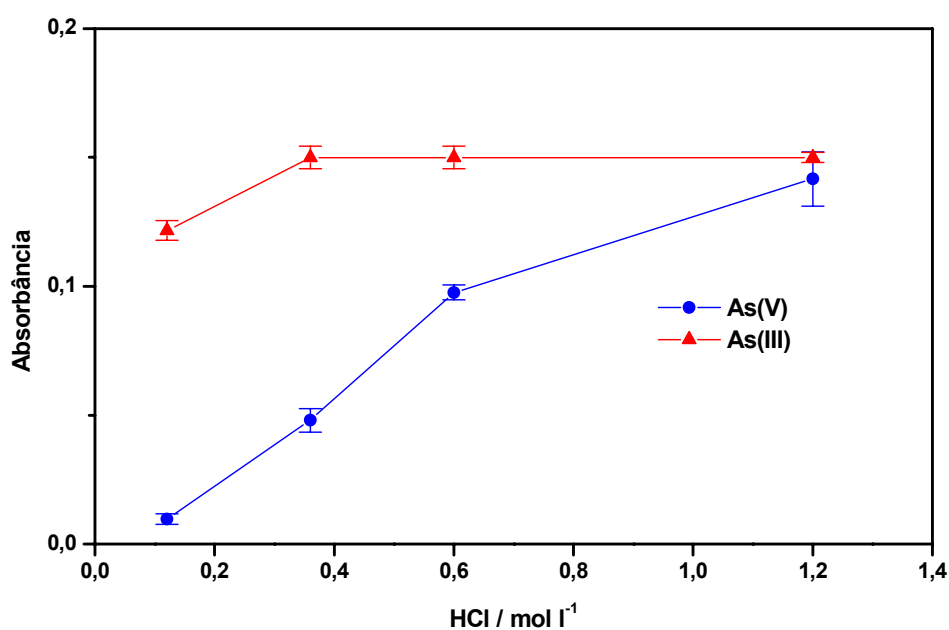


FIGURA 34. Influência da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 3 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III) ou 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(V) em HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 2,0% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 21 mL min<sup>-1</sup>.



Estudos com soluções redutoras mostraram que, mesmo para baixas concentrações de borohidreto de sódio [(0,01%, 0,05% e 0,5% (m/v)] e soluções de referência de As(III) e As(V) em meio  $3,0 \text{ mol l}^{-1}$  HCl com bobina de reação de 20 cm, não foram observados comportamentos distintos entre as duas espécies de arsênio (Figura 35). Como mencionado anteriormente, nessas condições a diferenciação entre as espécies inorgânicas de arsênio não foi evidente.

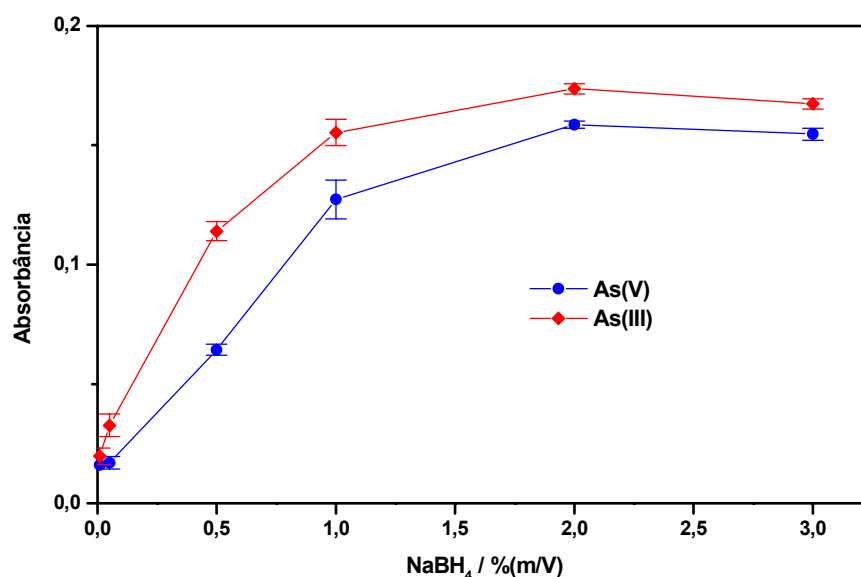


FIGURA 35. Influência da concentração da solução redutora na geração de hidretos de As(III) e As(V). Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Bobina de reação: 20 cm; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3:  $2,0 \mu\text{g l}^{-1}$  As(III), ou  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) em  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  HCl fluindo a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; Vazão do gás de arraste:  $21 \text{ mL min}^{-1}$ .

Avaliou-se também a utilização de L-cisteína como agente redutor. Segundo Tsalev et al.<sup>97</sup>, existem algumas propriedades importantes quanto ao uso da L-cisteína que devem ser mencionadas, apesar de alguns dados discrepantes da literatura:

- a) A pré-redução dos analitos inorgânicos pentavalentes, As(V) e Sb(V), para o estado trivalente de oxidação em meios menos concentrados de ácidos e de L-cisteína é mais rápida e mais eficiente do que outros agentes pré-redutores, tais como KI + ácido mineral ou KI + ácido ascórbico.

Conseqüentemente, têm-se menores valores do branco, menor consumo de reagentes e diminuição substancial no tempo de preparo da amostra.

- b) As soluções dos analitos são estáveis durante o armazenamento, ao menos para As(III) e Sb(III), e diversos outros elementos formadores de hidretos voláteis (Bi, Ge e Sn) também podem ser determinados na mesma solução.
- c) Têm-se observado melhores sensibilidades, particularmente com medidas em altura de pico, tanto em sistemas de fluxo contínuo como de injeção em fluxo, devido, provavelmente, à melhor cinética, ao meio reacional da geração de hidretos mais apropriado, e uma menor diluição da fase gasosa devido à menor quantidade de hidrogênio gasoso produzido.
- d) Algumas espécies metiladas de arsênio(V), tais como MMA e DMA, são pré-reduzidas sem demetilação, a arsênio(III) que é complexado pela L-cisteína para formar derivados organo-sulfurados correspondentes.

Observou-se que, com o uso da L-cisteína, a geração de hidreto de arsênio a partir de As(V) ocorreu mesmo em soluções contendo 0,06 e 0,12 mol L<sup>-1</sup> HCl, o que não foi observado na ausência da mesma (Figura 36). Observou-se, também, que os sinais de absorbância foram parecidos para as mesmas concentrações de As(V) e As(III), no intervalo de concentração ácida mencionado, semelhante aos dados obtidos por Shraim et al<sup>96</sup>. Esses resultados indicam que, nas duas situações estudadas, a formação da arsina ocorreu a partir de As(III) devido à pré-redução do As(V) sob a ação da L-cisteína.

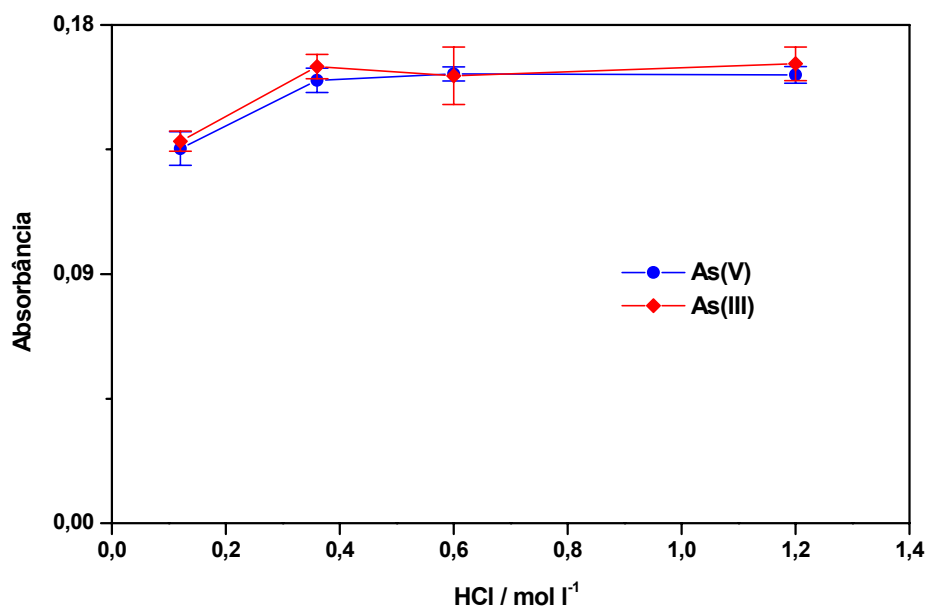


Figura 36. Efeito da concentração de ácido clorídrico na geração de hidretos de As(III) e As(V) com uso da L-cisteína. Tempo de aprisionamento: 30 s; Bobina de reação: 3 cm; Temperatura de aprisionamento: 520 °C; Temperatura de atomização: 2200 °C. Hidreto gerado com sistema da Figura 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) ou 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(V) em HCl e 0,6% m/v L-cisteína fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 2,0% (m/v) NaBH<sub>4</sub> em 0,1% (m/v) NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 21 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3 - Características analíticas do sistema de geração de hidretos acoplado ao filamento de tungstênio revestido com Rh ou Ir ou Ru para determinação de arsênio

As características do sistema de fluxo contínuo para geração de hidreto de arsênio acoplado ao filamento de tungstênio revestido por modificadores químicos são mostradas na Tabela 14. Elas se baseiam na utilização de solução 2,0 µg L<sup>-1</sup> As(III) em HCl; NaBH<sub>4</sub> em 0,1% m/v NaOH e tempo de aprisionamento de 30 s. Os limites de detecção foram calculados considerando-se três vezes o desvio-padrão das medidas (n=10) do branco e os respectivos coeficientes angulares das curvas analíticas de calibração.

TABELA 14. Parâmetros para geração de arsina a partir de As(III) em sistema de fluxo e aprisionamento em filamento de W modificado por Rh, Ir ou Ru, e algumas figuras de mérito

Parâmetro ou característica	Modificador		
	Rh	Ir	Ru
Vazão da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	3,0	3,0	3,0
Vazão do redutor (mL min <sup>-1</sup> )	2,2	2,2	2,2
Concentração de NaBH <sub>4</sub> (% m/v)	2,0	2,0	2,0
Vazão do gás de arraste (mL min <sup>-1</sup> )	25	10	10
Massa do modificador (µg)	200	200	200
Temperatura de aprisionamento (°C)	520	520	640
Fator de enriquecimento	155	95	120
Limite de detecção (ng L <sup>-1</sup> )	110	190	170
Frequência analítica (h <sup>-1</sup> )	70	70	70

#### 4.3.4 - Exatidão do método para determinação de arsênio em águas

A exatidão do método foi avaliada com material de referência certificado, cujo resultado é mostrado na Tabela 15. Foram feitos, também, testes de recuperação de As(III) e As(V) adicionados a amostras de águas do rio Piracicaba, visto que as concentrações de arsênio estavam abaixo do limite de detecção do método proposto. Utilizou-se ródio como modificador químico permanente, devido aos melhores valores de sensibilidade e de limite de detecção e os resultados dos testes de recuperação são mostrados na Tabela 16.

TABELA 15. Determinação de arsênio em material de referência de água<sup>a</sup>

Material de Referência Certificado	Valor certificado (µg L <sup>-1</sup> )	Valor determinado (µg L <sup>-1</sup> )
HPS "Trace Metals in Drinking water"	55	56 ± 0,6

<sup>a</sup> Filamento com 200 µg Rh; Tempo de aprisionamento: 30 s; Temperatura de aprisionamento: 520°C; Temperatura de atomização: 2200 °C; Hidreto gerado com sistema da Figura 3.

TABELA 16. Testes de recuperação\* e determinação de arsênio em amostra de água do rio Piracicaba adicionadas de 2,5 ou 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As(III) e As(V)

Amostras de água	As(III)		As(V)	
	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Amostra	<0,11	-	<0,11	-
Amostra + 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,6	104	2,5	100
Amostra + 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	5,2	104	4,9	98

\*Os cálculos foram feitos supondo-se a ausência do analito na amostra

#### 4.4 – Uso de Rh ou Au para aprisionamento de vapor de mercúrio

Avaliou-se a retenção de mercúrio, com a introdução de volumes exatos de ar saturado com vapor de mercúrio, assim como após a geração de vapor a frio com os sistema de fluxo contínuo da Figura 3, utilizando-se solução de tetrahidroborato de sódio para a redução de Hg(II) a Hg(0). A não retenção das espécies voláteis sobre a superfície do filamento de tungstênio, sem nenhum modificador, observada e descrita para os analitos estudados nas seções anteriores desta tese, aplicou-se também ao vapor de mercúrio. Sendo assim, nas etapas iniciais os estudos envolveram a utilização de revestimento constituído por ouro depositado eletroliticamente na superfície do filamento de tungstênio. Os primeiros resultados demonstraram que o revestimento constituído por ouro, era perdido após um único ciclo de coleta e atomização (>2000 °C), observando-se o mesmo comportamento mesmo para atomização a 1100 °C. Nenhum sinal de absorbância diferente do sinal de fundo foi observado para temperaturas de atomização inferiores a 1000 °C. Assim, o comportamento observado para o ouro fugiu da proposta original do trabalho, que foi usar, preferencialmente, um único revestimento para vários ciclos de coleta e atomização, se possível por toda a vida útil do filamento. Nesse sentido, os estudos foram direcionados ao emprego de ródio como modificador. Os estudos com diferentes temperaturas de aprisionamento do vapor de mercúrio (Figura 37) mostraram que o mercúrio é mais eficientemente retido sobre o filamento de tungstênio revestido com ródio à temperatura ambiente. Um

aumento na temperatura de aprisionamento de 25 °C para 120 °C provocou uma redução na eficiência de retenção de cerca de 70%. Existe indicativo de que a interação do vapor de mercúrio com a superfície modificada do filamento não seja estável, e ligeiro aquecimento dessa superfície provoca a liberação do vapor retido. A amalgamação que ocorre com o ouro pré-aquecido<sup>42</sup>, por exemplo, não foi observada nesta tese.

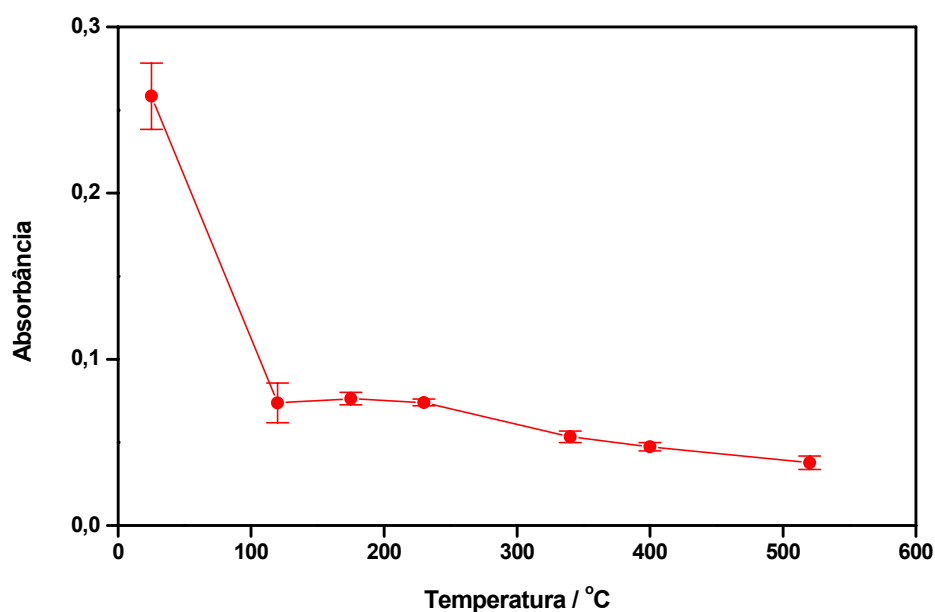


FIGURA 37. Efeito da temperatura do filamento de tungstênio no aprisionamento de vapor de mercúrio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 60 s; Temperatura de atomização: 2200 °C. Sistema de fluxo da Figura 3: 2,5  $\mu\text{g}$  L<sup>-1</sup> Hg(II) em 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>; 0,3% m/v NaBH<sub>4</sub> em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>; Vazão do gás de arraste: 44 mL min<sup>-1</sup>.

Estudos sobre a influência da vazão do gás de arraste (Figura 38) na eficiência de retenção do vapor de mercúrio mostraram a mesma tendência de comportamento observado para os hidretos estudados, sendo que a máxima eficiência no aprisionamento de vapor de mercúrio ocorreu entre 8 e 44 mL min<sup>-1</sup> Ar.

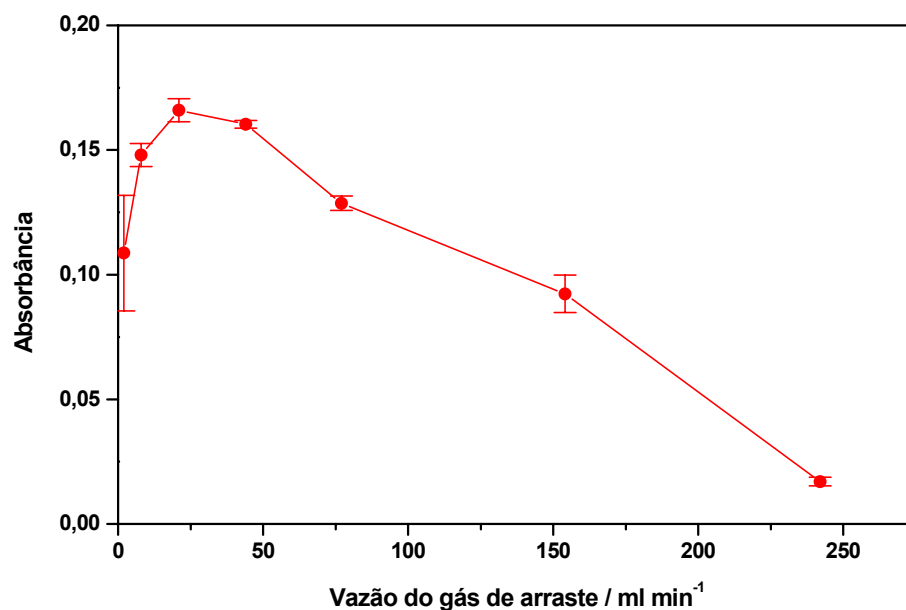


FIGURA 38. Efeito da vazão do gás de arraste no aprisionamento de vapor de mercúrio sobre filamento com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 60 s; Temperatura de atomização: 2200  $^{\circ}\text{C}$ . Sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Hg(II) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluindo a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluindo a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ .

Com a finalidade de estabelecer os melhores parâmetros instrumentais para esse analito volátil e melhorar a repetibilidade dos sinais, que na maioria das medidas apresentava coeficiente de variação  $>9\%$ , avaliou-se, também, a influência da temperatura do filamento na atomização (dessorção térmica) do mercúrio em função da constante de tempo para aquisição dos sinais transientes. Observou-se que com o aumento da constante de tempo de 0,00 para 0,10 s houve perda de cerca de 50% do sinal de absorbância (altura de pico) para temperaturas  $>1700$   $^{\circ}\text{C}$  (Figura 39). Melhor repetibilidade dos sinais foi obtida com constante de tempo de 100 ms mas com prejuízo na sensibilidade.

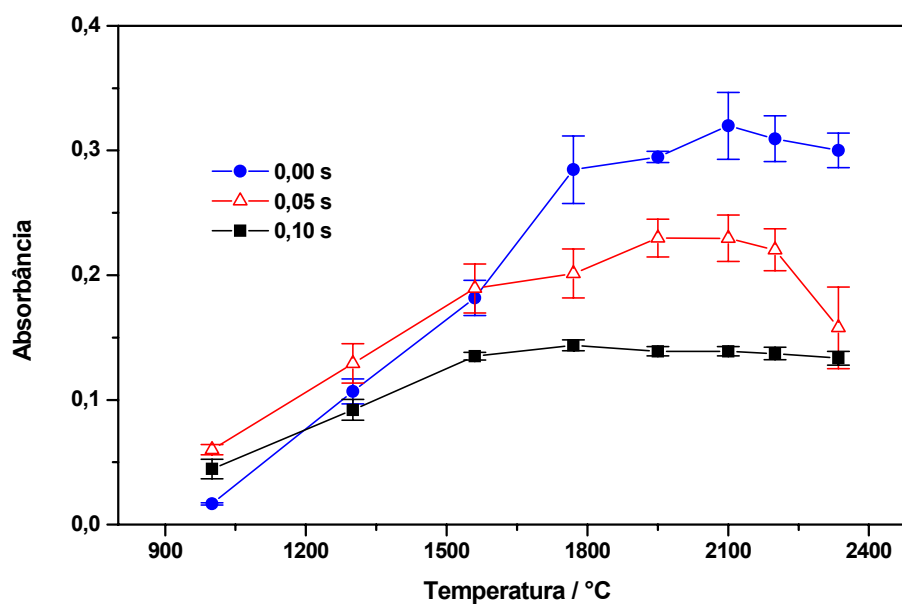


FIGURA 39. Efeito da temperatura do filamento de tungstênio em função da constante de tempo instrumental nos sinais de absorbância de mercúrio. Filamento revestido com 200  $\mu\text{g}$  Rh. Tempo de aprisionamento: 60 s; Sistema de fluxo da Figura 3: 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Hg(II) em 1,2 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl fluído a 3,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; 0,3% m/v  $\text{NaBH}_4$  em 0,1% m/v NaOH fluído a 2,2  $\text{mL min}^{-1}$ ; vazão do gás de arraste: 21  $\text{mL min}^{-1}$ .

Os estudos com introdução de volumes exatos de ar saturado com vapor de mercúrio demonstraram que o sistema proposto para aprisionamento de mercúrio sobre filamento de tungstênio revestido com ródio é marcado por saturação do filamento, mesmo para pequenas massas ( $<1,0$  ng Hg), refletindo-se na estreita faixa linear da curva analítica de calibração (Figura 40). Cabe salientar que, para soluções aquosas, a adição de reagentes para a diluição da amostra é procedimento relativamente simples e freqüentemente utilizado nos casos de estreita faixa linear da curva analítica de calibração. No entanto, para a análise direta de sólido esse procedimento não é tão simples assim, pois, requer que sejam adicionados um material sólido com granulometria e composição química semelhantes à amostra e com alto grau de pureza. Sendo assim, a análise direta da amostra sólida para a determinação de mercúrio sobre filamento de tungstênio ficou prejudicada.



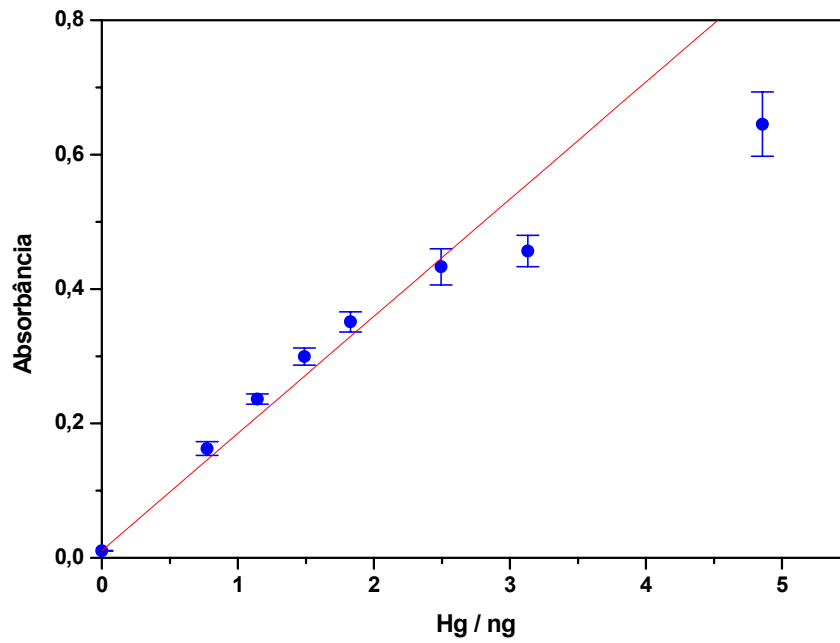


FIGURA 40. Curva analítica de calibração obtida com a injeção de ar saturado com vapor de mercúrio. Massas calculadas conforme os dados da Tabela 2. Temperatura de aprisionamento: 22 °C; Vazão do gás de arraste: 21,0 mL min<sup>-1</sup>; Temperatura de atomização: 1950 °C.

## 5 – CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos nos estudos de aprisionamento de hidreto de selênio, estibina, arsina e vapor de mercúrio sobre superfície de filamento de tungstênio revestido com modificadores químicos permanentes, verificou-se que é possível utilizar ródio, irídio e rutênio como revestimentos apropriados para a retenção das espécies voláteis em sistemas de fluxo contínuo visando a determinação de baixas concentrações principalmente de selênio e arsênio. Para o mercúrio, observou-se saturação da superfície do filamento mesmo para massas <1,0 ng desse elemento. A reprodutibilidade dos sinais de absorção atômica nos estudos com a estibina foi prejudicada, devido às prováveis perdas no transporte, tanto na câmara de separação gás/líquido, como no capilar de quartzo.

Para o selênio observou-se um fator de enriquecimento de 150 vezes com Rh, utilizando-se 3,0 mL min<sup>-1</sup> de amostra, 2,2 mL min<sup>-1</sup> de solução de tetrahidroborato de sódio em sistema de fluxo contínuo, 77 mL min<sup>-1</sup> Ar e 400 °C na etapa de aprisionamento durante 30 s. Com Ir nas mesmas condições descritas para o Rh obteve-se fator de enriquecimento de 100 vezes. Para o Ru um fator de enriquecimento de 110 foi obtido utilizando-se 500 °C na etapa de aprisionamento e mantendo-se as outras condições experimentais idênticas ao Rh.

Utilizando-se amostra fluindo a 3,0 mL min<sup>-1</sup>, solução de tetrahidroborato de sódio fluindo a 2,2 mL min<sup>-1</sup>, e gás de arraste a 10 mL min<sup>-1</sup>, para Ru e Ir e 25 mL min<sup>-1</sup> para Rh no sistema de fluxo contínuo e 520 °C para Rh e Ir, e 640 °C para Ru durante 30 s na etapa de aprisionamento, observou-se pré-concentração de As, em uma etapa de separação prévia à atomização eletrotérmica, com fatores de enriquecimento de 155, 95 e 120 vezes, utilizando-se Rh, Ir e Ru respectivamente.

Foi possível, também, a geração seletiva de arsina a partir de As(III) e As(V) em meios diferenciados de ácido clorídrico e tetrahidroborato de sódio. Assim, em meio 0,12 mol L<sup>-1</sup> HCl e 2,0% (m/v) NaBH<sub>4</sub>, determinou-se As(III), enquanto que em meio > 1,2 mol L<sup>-1</sup> HCl e mesma concentração da solução redutora determinou-se o arsênio inorgânico total [As(III) + As(V)]. O teor de As(V) é determinado pela diferença entre estas duas medidas.

Apesar de terem sido observados melhores limites de detecção com o ródio, não há nenhum impedimento quanto ao uso do irídio ou do rutênio como

revestimento para aprisionamento de hidreto de selênio e arsina, pois, as diferenças nas eficiências de retenção dos referidos hidretos não foram significativas.

O uso de modificadores químicos permanentes em filamento de tungstênio, aliado ao método da geração de hidretos proporcionou a determinação de baixas concentrações de selênio em matrizes consideradas complexas, como sangue, além de outros tecidos biológicos e amostras ambientais, cuja determinação direta não se mostrou possível devido às interferências que ocorrem na atomização eletrotérmica com esse atomizador. Proporcionou também a determinação seletiva das espécies de arsênio, consideradas como sendo as mais tóxicas presentes em ambientes aquáticos. Por outro lado, o método de geração de hidretos não foi aplicado na determinação de antimônio em amostras reais, devido às dificuldades encontradas para se estabelecer condições experimentais apropriadas para esse elemento.

É possível melhorar a sensibilidade aumentando-se o tempo de coleta. No intervalo entre 30 e 120 s a sensibilidade aumentou e cerca de 4 vezes.

**6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. URE, T. A. M.; BUTLER, L. R. P.; L'VOV, B. V.; RUBESKA, I.; STURGEON, R. "Terms related to electrothermal atomization (IUPAC Recommendations 1992)". *Pure & Appl. Chem.*, **64**(2): 253, 1992.
2. QUEIROZ, Z. F.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A.; SILVA, C. S.; RUFINI, I. A.; SOUZA, S. S.; KRUG, F. J. "Surface and gás phase temperatures of a tungsten coil atomizer". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 1789, 2002.
3. NOBREGA, J. A.; RUST, J.; CALLOWAY, C. P.; JONES, B. T. "Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal atomic absorption spectrometry: a short review". *Spectrochim. Acta Part B*, **59**: 1337, 2004.
4. YAN, X.-P.; NI, Z.-M. "Vapour generation atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **291**: 89, 1994.
5. DEDINA, Y.; TSALEV, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley Chichester, 1995.
6. MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R. E. "Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace". *Spectrochim. Acta Part B*, **51**: 377, 1996.
7. TSALEV, D. L. "Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometry techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 147, 1999.
8. TSALEV, D. L. "Vapour generation or electrothermal atomic absorption spectrometry? – Both!". *Spectrochim. Acta Part B*, **55**: 917, 2000.
9. TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P. ; CAMPOS, R. C. "A geração química de vapor em espectrometria atômica". *Quim. Nova*, **25**(6B): 1132, 2002.
10. SANZ-MEDEL, A.; TEMPRANO, V.-H. Y.; GARCIA, N. B.; CAMPA, M. R. F. "Generation of cadmium atoms at room temperature using vesicles and its application to cadmium determination by cold vapor atomic spectrometry". *Anal. Chem.*, **67**: 2216, 1995.
11. TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNANI, L.; D'ÚLIVO, A.; GEORGIEVA, R. "Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality". *Spectrochim. Acta Part B*, **55**: 473, 2000.
12. HOLAK, W. "Gas-sampling technique for arsenic determination by Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chem.*, **41**: 1712, 1969.
13. ROBBINS, W. B.; CARUSO, J. A. "Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis". *Anal. Chem.*, **51**: 889A, 1979.

14. BRAMAN, R. S.; JUSTEN, L. L.; FOREBACK, C. C. "Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony". *Anal. Chem.*, **44**: 2195, 1972.
15. MALEKI, N.; SAFAVI, A.; RAMEZANI, Z. "Determination of lead by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) using a solid medium for generating hydride". *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**: 1227, 1999.
16. DING, W – W.; STURGEON, R.E. "Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with *in situ* concentration". *Spectrochim. Acta Part B*, **51**: 1325, 1996.
17. D'ULIVO, A.; BAIOCCHI, C.; PITZALIS, E.; ONOR, M.; ZAMBONI, R. "Chemical vapour generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes". *Spectrochim. Acta Part B*, **59**: 471, 2004.
18. LABORDA, F.; BOLEA, E.; BARANGUAN, M. T.; CASTILLO, J.R. "Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over?". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 797, 2002.
19. CACHO, J.; BELTRÁN, I.; NERIN, C. "Generation of volatile cadmium species in anorganic medium". *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**: 661, 1989.
20. GUO, X.-W.; GUO, X.-M. "Determination of cadmium at ultratrace levels by cold vapor atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**: 987, 1995.
21. STURGEON, R. E.; LIU, J.; BOYKO, V. J.; LUONG, V. T. "Determination of copper in environmental matrices following vapor generation". *Anal. Chem.*, **68**: 1883, 1996.
22. POHL, P.; ZYRNICKI, W. "Study of chemical vapor generation of Au, Pd, and Pt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 1442, 2001.
23. LUNA, A. S.; STURGEON, R. E.; DE CAMPOS, R. C. "Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate(III)". *Anal. Chem.*, **72**: 3523, 2000.
24. FENG, Y.-L.; LAM, J. W.; STURGEON, R. E. "Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals". *Analyst*, **126**: 1833, 2001.
25. MATOUŠEK, T.; DEDINA, J.; VOBECKÝ, M. "Continuous flow chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (III) reduction-system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 52, 2002.
26. FENG, Y.-L.; STURGEON, R. E.; LAM, J. W. "Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate(III)". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 1435, 2003.

27. GUO, X.-M.; HUANG, B.; SUN, Z.; KE, R.; WANG, Q.; GONG, Z.-B. "Preliminary study on a vapor generation technique for nickel without using carbon monoxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **55**: 943, 2000.
28. CHU, R. C.; BARRON, G. P.; BAUMGARNER, P. A. W. "Arsenic determination at sub-microgram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique". *Anal. Chem.*, **44**: 1476, 1972.
29. DEDINA, J.; MATOUSEK, T. "Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(3): 301, 2000.
30. WELZ, B.; MELCHER, M. "Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium, and tin in metallurgical samples using the hydride AA technique". 1. analysis of low-alloy steels". *Spectrochim. Acta Part B*, **36**: 439, 1981.
31. HATFIELD, D. B. "Electrically heated quartz atomization cell for hydride generation atomic-absorption spectrophotometry". *Anal. Chem.*, **59**(14): 1887, 1987.
32. DOCEKAL, B.; GUCER, S.; SELECKÁ, A. "Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: Part 1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip". *Spectrochim. Acta Part B*, **59**(4): 487, 2004.
33. DRASCH, G.; MEYER, L. V.; KAUERT, G. "Application of the furnace atomic-absorption method for the detection of arsenic in biological samples by means of the hydride technique". *Fresenius j. Anal. Chem.*, **304**(2-3): 141, 1980.
34. LEE, D. S. "Determination of bismuth in environmental samples by flameless atomic absorption spectrometry with hydride generation". *Anal. Chem.*, **54**: 1682, 1982.
35. BROVKO, I. A.; TURSUNOV, A.; RISH, M. A.; DAVYROV, A. D. "Atomic-absorption determination of antimony and bismuth in natural materials by, hydride method with accumulation of elements in a graphite tube". *J. Anal. Chem. USSR* **39**(10): 1403, 1984.
36. BROVKO, I. A. "Atomic-absorption determination of arsenic and selenium by the hydride method with accumulation of the elements in a graphite tube" *J. Anal. Chem. USSR*, **42**(9): 1295, 1987. .
37. BROVKO, I. A. "Hydride pyrolysis and electrothermal atomizer accumulation in assaying Sb and Bi". *J. Anal. Chem. USSR*, **43**(11): 1609, 1988.
38. BROVKO, I. A.; SHARIBDZHANOV, R. I.; VASIEV, B. N. " ". *Vysok. Veshchl.*, **4**:177, 1989.
39. ZHANG, L.; NI, Z. M.; SHAN, X. Q. "In situ concentration of metallic hydrides in a graphite-furnace coated with palladium". *Spectrochim. Acta Part B*, **44**(3): 339, 1989.

40. ZHANG, L.; NI, Z. M.; SHAN, X. Q. "In situ concentration of metallic hydride in a graphite-furnace coated with palladium determination of bismuth, germanium and tellurium". *Spectrochim. Acta Part B*, **44**(8): 751, 1989.
41. ZHANG, L.; NI, Z. M.; SHAN, X. Q. "Absorption of selenium hydride and volatile organic selenium in a graphite-furnace coated with palladium". *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **36**(2): 47, 1991.
42. NI, Z. M.; HE, B.; HAN, B. B. "Selenium determination in human urine by hydride generation-graphite furnace-AA". *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **38**: 11, 1993.
43. LEE, S. H.; JUNG, K.-H. "Determination of mercury in environmental samples by cold vapour generation and atomic-absorption spectrometry with a gold-coated graphite furnace". *Talanta*, **36**(10): 999, 1989.
44. HLADKÝ, Z.; RÍSOVÁ, J.; FISERA, M. "Determination of mercury in concentrated mineral acids by electrothermal atomic absorption spectrometry using gold amalgamation". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **5**: 691, 1990.
45. YAN, X.-P.; NI, Z.-M.; GUO, Q.-L. "In situ concentration of mercury vapour in a palladium-coated graphite tube: determination of mercury by atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **272**: 105, 1993.
46. SHUTTLE, I.; FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G. "Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**: 1299, 1992.
47. HAUG, H. O.; LIAO, Y. -P. "Investigation of the automated determination of As, Sb and Bi by flow-injection hydride generation using in-situ tapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**: 435, 1996.
48. DING, W. -W.; STURGEON, R. E. "Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration". *Spectrochim. Acta Part B*, **51**: 1325, 1996.
49. WILLIE, S. N. "First order speciation of As using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of the arsine in a graphite furnace". *Spectrochim. Acta Part B*, **51**: 1781, 1996.
50. TYSON, J. F.; SUNDIN, N. G.; HANNA, C. P.; McINTOSH, S. "Determination of Se in urine by flow injection hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry with in-atomizer trapping". *Spectrochim. Acta Part B*, **52**: 1773, 1997.
51. CABON, J.Y.; ERLER, W. "Determination of selenium species in seawater by flow injection hydride generation in situ trapping followed by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Analyst*, **123**: 1565, 1998.

52. MURPHY, J.; SCHLEMMER, G.; SHUTTLE, I. L.; JONES, P.; HILL, S. "Simultaneous multi-element determination of hydride-forming elements by "in-atomiser trapping" electrothermal atomic absorption spectrometry on an iridium-coated graphite tube". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14: 1593, 1999.
53. CABON, J. Y.; CABON, N. "Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry stability of As(III)". *Anal. Chem. Acta*, 418: 19, 2000.
54. VIEIRA, M. A.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. "Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in a iridium-treated graphite tube". *Spectrochim. Acta Part B*, 57: 2057, 2002.
55. NIEDZIELSKI, P.; SIEPAK, M. "Determination of Sb(III) and Sb(V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with *in-situ* trapping in a graphite tube". *Analytical Letters*, 36(5): 971, 2003.
56. MATUSIEWICZ, H.; MROCZKOWSKA, M. "Hydride generation from slurry samples after ultrasonication and ozonation for the direct determination of trace amounts of As(III) and total inorganic arsenic by their *in situ* trapping followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 18: 751, 2003.
57. HOU, X.; JONES, B. T. "Tungsten devices in analytical atomic spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, 57: 659, 2002.
58. NÓBREGA, J. A.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J.; BACCAN, N. "Espectrometria atômica com atomização eletrotérmica em superfícies metálicas". *Quim. Nova*, 18(6): 555, 1995.
59. WAGNER, K. A.; LEVINE, K. E.; JONES, B. T. "A simple, low cost, multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer". *Spectrochim. Acta Part B*, 53: 1507, 1998.
60. KRIVAN, V.; BARTH, P.; SCHNÜRER-PATSCHAN, C. "An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers and a tungsten coil atomizer: Design and first applications". *Anal. Chem.*, 70: 3525, 1998.
61. RUST, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T. "Advances with tungsten coil atomizers: Continuum source atomic and emission spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, 60: 589, 2005.
62. GINÉ, M. F.; NÓBREGA, J. A.; KRUG, F. J.; SASS, N. A.; REIS, B. F.; BERNDT, H. "Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 8(2): 243, 1993.
63. KRUG, F. J.; SILVA, M. M.; OLIVEIRA, P. V.; NÓBREGA, J. A. "Determination of lead in blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, 50: 1469, 1995.



64. SILVA, M. M.; SILVA, R. B.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; BERNDT, H. "Determination of barium in waters by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 861, 1994.
65. LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. "Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *Talanta*, **47**: 613, 1998.
66. BARBOSA Jr, F.; KRUG, F. J.; LIMA, E. C. "On-line coupling of electrochemical preconcentration in tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of lead in natural waters". *Spectrochim. Acta Part B*, **54**: 1155, 1999.
67. SILVA, M. M.; ARRUDA, M. A. Z.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, P. V.; QUEIROZ, Z.; GALLEGU, M.; VALCÁRCEL, M. "On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C<sub>60</sub>) minicolumn couple to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **368**: 255, 1998.
68. DOCEKAL, B.; MAREK, P. "Investigation of *in situ* trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomizer". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **16**: 831, 2001.
69. BARBOSA Jr, F.; DE SOUZA, S. S.; KRUG, F. J. "In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**: 382, 2002.
70. CANKUR, O.; ERTAS, N.; ATAMAN, O. Y. "Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**: 603, 2002.
71. RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. "A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**: 1516, 2002.
72. RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. "Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 2113, 2002.
73. EDIGER, R. D. "Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification". *Atom. Absorp. Newslett.*, **14**: 127, 1975.
74. PARSONS, P. J.; QIAO, H.; ALDOUS, K. M.; MILLS, E.; SLAVIN, W. "A low-cost tungsten filament atomizer for measuring lead in blood by atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta part B*, **50**: 1475, 1995.
75. BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D.; NÓBREGA, J. A. "Chemical modifiers in a tungsten coil electrothermal atomizer. Part 1. Determination of lead in hair and blood". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**: 29, 1998.

76. BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; VALENZUELA, G. D.; NÓBREGA, J. A. "Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry with chemical modifiers". *Talanta*, **48**: 537, 1999.
77. BRUHN, C. G.; NEIRA, J. Y.; GUZMÁN, M. I.; DARDER, M. M.; NÓBREGA, J. A. "Study of chemical modifiers for the determination of chromium in biological materials by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**: 273, 1999.
78. BRUHN, C. G.; SAN FRANCISCO, N. A.; NEIRA, J. Y.; NÓBREGA, J. A. "Determination of cadmium and lead in mussels by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry" *Talanta*, **50**: 967, 1999.
79. ZHOU, Y.; PARSONS, P. J.; ALDOUS, K. M.; BROCKMAN, P.; SLAVIN, W. "Atomization of lead from whole blood using novel tungsten filaments in electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**: 82, 2001.
80. HOU, X.; YANG, Z.; JONES, B. T. "Determination of selenium by tungsten coil atomic absorption spectrometry using iridium as a permanent chemical modifiers" *Spectrochim. Acta part B*, **56**:203, 2001.
81. ZHOU, Y.; PARSONS, P. J.; ALDOUS, K. M.; BROCKMAN, P.; SLAVIN, W. "Rhodium as permanent modifier for atomization of lead from biological fluids using tungsten filament electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B*, **57**: 727, 2002.
82. BRUHN, C. G.; HUERTA, V. N.; NEIRA, J. Y. "Chemical modifiers in arsenic determination in biological materials by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**: 447, 2004.
83. CADORE, S.; BACCAN, N. "Continuous hydride generation system for the determination of trace amounts of bismuth in metallurgical materials by atomic absorption spectrometry using an On-line stripping-type generator/gas-liquid separator". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 637, 1997.
84. MATOUSEK, T.; JOHANSSON, M.; DEDINA, J.; FRECH, W. "Spatially resolved absorption measurements of antimony atom formation and dissipation in quartz tube atomizers following hydride generation". *Spectrochim. Acta Part B*, **54**: 631, 1999.
85. DUMAREY, R.; TEMMERMAN, E.; HOSTE, J. "Accuracy of the vapor-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapor atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **170**: 337, 1985.
86. LONG, S.; SCOTT, D. R.; THOMPSON, R. J. "Atomic absorption determination of element mercury collected from ambient air on silver wool. *Anal. Chem.*, **45**(13): 2227, 1973.
87. STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; SPROULE, G. I.; BERMAN, S. S. "Sorption and atomization of metallic hydrides in a graphite furnace". *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**: 719, 1987.

88. STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; SPROULE, G. I.; ROBINSON, P. T.; BERMAN, S. S. "Sequestration of element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption". *Spectrochim. Acta Part B*, **44**: 667, 1989.
89. KRATZER, J.; DEDINA J. "In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B*, **60**(6): 859, 2005.
90. BARRA, M. C.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA M.; *Quim. Nova*. "Arsenic speciation - A review". **23**: 58, 2000.
91. BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; "Flow-injection electrothermal atomic-absorption spectrometry for arsenic speciation using the fleitmann reaction" *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 229, 1993.
92. ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M.; CULBARD, E.; "Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation 1. reaction media" *Analyst*, **111**: 1143, 1986.
93. BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; BRUNETTO, M. R.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. "Flow-injection Atomic Spectrometric determination of inorganic Arsenic(III) and Arsenic(V) species by use of an aluminum-column arsine generator and cold-trapping arsine collection". *Anal. Chim. Acta*, **261**: 105, 1991.
94. CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKABRORTI, D. "Arsenic in ground-water in 6 districts of West-Bengal, India - the biggest arsenic Calamity in the World. 1. Arsenic species in drinking-water and urine of the affected people" *Analyst*, **120**: 643, 1995.
95. COELHO, N. M. M.; SILVA, A. C.; SILVA, C. M. "Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **460**: 227, 2002.
96. SHRAIM, A.; CHISWELL, B.; OLSZOWY, H. "Speciation of arsenic by hydride generation – atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium" *Talanta*, **50**: 1109, 1999.
97. TSALEV, D. L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. "Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry Part 3. Effect of L-Cysteine". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**: 989, 1996.